

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Sabatino COHEN

PREMIÈRE THÈSE :

THERMOLUMINESCENCE
DE LA SILICE VITREUSE SYNTHÉTIQUE
DOPÉE A L'ALUMINIUM

DEUXIÈME THÈSE :

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 20 mai 1968, devant la Commission d'examen

MM. R. FREYMANN *Président*

D. CURIE
J. MATTLER } *Examineurs*

Y. PEYCHÈS *Invité*

Édité par l'INSTITUT DU VERRE

34, rue Miche-Ange — PARIS 16^e

1969

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Sabatino COHEN

PREMIÈRE THÈSE :

THERMOLUMINESCENCE
DE LA SILICE VITREUSE SYNTHÉTIQUE
DOPÉE A L'ALUMINIUM

DEUXIÈME THÈSE :

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 20 mai 1968, devant la Commission d'examen

MM. R. FREYMANN *Président*

D. CURIE }
J. MATTLER } *Examineurs*

Y. PEYCHÈS *Invité*

Edité par l'INSTITUT DU VERRE

34, rue Miche-Ange — PARIS 16^e

1969



FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Le Doyen
M. ZAMANSKY

MM. PREVOST	T Chimie organique	MM. BRUN	T Mécanique des fluides I	Mme CHARNIAUX-COTTON	Evol. des êtres organisés
WYART	T Minéralogie & cristallographie	Mme DUBREIL	T Mathématiques (Agrégation)	Mlle FICINI	Chimie CPEN
TEISSIER	T Zoologie	Mme LELONG	T Mathématiques II E.N.S.	MM. COHEN TANNOUDJI	Physique atomique
AUGER	T Physique quantique & relativité	MM. BELLAI	T Géologie S. P. C. N.	HERVE	T Mathématiques
MONNIER	T Physiologie générale	Mme BOUSSIERES	T Radiochimie	TAVERNIER	Physique PC
PIVETEAU	T Paléontologie	MM. COUTURE	T Thermodynamique & mécan.	DURAND M.	Biologie animale SPCN
ROCARD	T Physique E.N.S.	MM. FRANC	T Biologie animale CPEM	PASCAUD	Physiologie
CARTAN	T Mathématiques E.N.S.	SCHNELL	T Botanique tropicale	PETIT	Biologie animale CPEM
LAFFITTE	T Chimie générale	STOLKOWSKI	T Physiologie générale	MM. CAGNAC	Electricité
COULOMB	T Physique du globe	ACHER	T Chimie biologique	MM. FALK-VAIRANT	Physique nucléaire
CHRETIEN	T Chimie minérale	BAUDOUIN	T Biologie animale CPEM	KRASNER	T Mathématiques
BOCQUET	T Zoologie	BEAUMONT	T Biologie animale SPCN	BENZECRI	T Statistiques
KASTLER	T Physique E.N.S.	BLAMONT	T Géophysique ionosphère	VINH MAU	Physique M. G. P.
EPHRAÏM	T Génétique	BOUREAU	T Botanique	DUQUESNES	Physique CPEM
GAUTHIER	T Biologie végétale CPEM	CURIE D.	T Physique MGP	SCHUTZENBERGER	T Programmation
LUCAS R.	T Recherches physiques	DURAND DELGA	T Géologie	TREMILLON	Chimie MPC
THOMAS A.	T Biologie	HELLER	T Physiologie végétale	FAYARD	Chimie MPC
MORAND	T Physique enseignement	TORTRAT	T Calcul des probabilités	BUYET	Chimie CPEM
SOLEILLET	T Physique CPEM	CAILLEUX	T Géologie SPCN	AUTHIER	Minér. et cristallographie
FORTIER	T Mécanique expérimentale des fluides	MAGNAN	T Physique électricité	BONNEVILLE	Electrotechnique
DRACH	T Biologie maritime	DAUDEL	T Mécanique ondulatoire	Mme PUISEUX DAO	Biologie végétale
QUENEY	T Météorologie & dynamique de l'atmosphère	Mme CHOQUET-BRUHAT	T Mécanique analytique et mécanique céleste	M. BERGER	T Géométrie supérieure
GALLIEN	T Embryologie	Mlle VEIL	T Physiologie générale	Mlle LIBERMANN	T Mathématiques
CAUCHOIS	T Chimie Physique	MM. SIESTRUNK	T Microbiologie	MM. DEPONDER	T Biologie cellulaire
THELLIER	T Physique du Globe	CABANNES	T Mécan. Phys. expérimentale	DUFOUR	T Electronique I. U. T.
PONCIN	T Mécanique générale	CAIRE	T Géol. phys. & géo. dynamique	SCHAAAL	Chimie CPEM
DUBREIL	T Arithmétique & Théorie des nombres	COMOLET	T Mécanique des fluides	BAUCHOT	Antomie comparée
GAGNIARD	T Géophysique appliquée	DELLOUE	T Physique de l'exosphère	LANCE	BV CPEM
CHAMPETIER	T Chimie macromoléculaire	HOUILLOIN	T Biologie animale	GIRAUD	Botanique E.N.S.
CUVILLIER	T Micropaléontologie	OLIVIER	T Anthropologie	HULIN	Physique PC
TRILLAT	Microscopie & diffraction électronique	SAMUEL	T Math. (ENS jeunes filles)	VIGIER	Génétique
WIEMANN	T Chimie organique & structurale	DE POSSEL	T Analyse numérique	GUERN	Biologie végétale
VASSY	T Physique de l'atmosphère	CHARLOT	T Chimie analytique	LODZIAN	Physique CPEM
DESTOUCHES	T Chimie générale	CHATELET	T Chimie CPEM	LACOMBE	Logique mathématique
AMIEL	T Physique optique	MATTLER	T Physique SPCN	TAVLITZKI	Biologie cellulaire
MATHIEU J. P.	T Cytologie	AUBOUIN	T Géologie	ARVIEU	Physique CPEM
CHOUQUET	T Théorie des fonctions & topologie	Mme BENOIT-GEUTAL	T Physiol. nucléaire & radio-act.	TAXI	B. A. CPEM
FELDMANN	T Biologie végétale marine	MM. BOUGIS	T Chimie SPCN	COLLENOT	Chimie propédeutique
JOST	T Physiologie comparée	RIGAUDY	T Chimie appliquée	BASSELIER	Electronique I. U. T.
FORTET	T Calcul des probabilités & physique math.	COLLONGUES	T Biochimie	BADOUAL	T Mathématiques pures
SCHWARTZ	T Calcul différentiel & intégral	DUBERT	T Physique fondamentale	COMBES	T Mathématiques appliquées
CHOUARD	T Physiologie végétale	NOZIERES	T Chimie organique	DERVICHIAN	T Biophysique
MALAVARD	T Aviation (technique aéronautique)	CADOT	T Chimie organique	DUPEYRAT	T Physique
BRELOT	T Analyse supérieure	IVANOFF	T Océanographie physique	FAUCHERRE	T Chimie
EICHORN	T Botanique	FRANÇOIS	T Zoologie	MOTCHANE	T Physique
BENARD	T Chimie appliquée	TALBOT	T Génie chimique	PALLU DE LA BARRIERE	T Automatique théorique
DUGUE	T Statistique mathématique	MM. NOUGAREDE	T Botanique	REVIZ	T Mathématiques
SOUJLAIAC	T Psychophysiologie	MM. BRUHAT	T Mathématiques MPC	THIBAUT	T Physiologie de la Reproduction
ULRICH	T Physiologie végétale appliquée	FOURNET	T Electricité générale	ALAS	Mécanique
KIRRMANN	T Théories chimiques	DEHEUVELS	T Math. propédeutique	BEN AIM	Chimie 1ère cycle
CHADEFAUD	T Botanique	FURON	T Géologie SPCN	BERREUR	Biologie cellulaire CPEM
LELONG	T Application de l'analyse à la géométrie	Mme GANS	T Génétique	Mme BONNELLE	Physico-chimie des rayonnements
DEVILLERS	T Anatomie comparée	MM. GENEVES	T Biologie végétale CPEM	BURGER	Physique
HERSMANN	T Topologie algébrique	HUPE	T Pétrographie	CANTACZENE	Chimie CPEM
FRANÇON	T Physique SPCN	HOLLANDE	T Biologie générale	CASSIER	Biologie animale CPEM
GLANGEAUD	T Géographie physique, géologie dynamique	LIONS	T Analyse numérique	CATESSON	Biologie végétale
GODEMENT	T Mathématiques MGP	MAITTE	T Chimie organique	CHEMLA	Electrochimie
PISOT	T Technique mathématiques de la physique	NICOLAS	T Géologie appliquée	COUSSEMANT	Chimie CPEM
ROCH	T Géologie	PANIGEL	T Biologie générale	DESCOUBES	Physique
SCHATZMANN	T Astrophysique	RAVIER	T Pétrographie	Mme DEUTSCH	Mathématiques pures (ex chargé d'enseignt)
TERMIER	T Géologie générale	MOREL F.	T Physiologie comparée	DIU	Physique
ZAMANSKY	T Mathématiques générales	ROSEAU	T Mécan. théorique des fluides	DREUX	Biologie animale CPEM
LENNUIER	T Physique M. G. P.	ROUBINE	T Electronique E. S. E.	GALIFRET	Psycho-physiologie
ROUTHIER	T Chimie appliquée	SILBER	T Chimie CPEM	GELOSO	Biologie animale CPEM
TONNELAT	T Physique théorique	UEBERSFELD	T Electronique	GLASON J.	Géologie structurale et géologie appliquée
MM. DIXMIER	T Mathématiques M. P. C.	THIRY	T Mécanique céleste	GUERN	Physiologie végétale
SOUCHAY	T Chimie générale	ABELES	T Physique SPCN	JARD	Physiologie comparée
AGRAIN	T Electrotechnique	AMAT	T Thermodynamique	JOFFRIN	Physique fondamentale
BRUSSET	T Chimie systématique	BALKANSKI	T Physique M. P. C.	LAGET	Psycho physiologie
LEVY	T Physique théorique des hautes énergies	LE CORRE	T Electricité	LAMEYRE	Géologie
Mme CHAIX	T Chimie biologique	NATAF	T Physique nucléaire & radio-act.	LEFEVRE R.	Physique
Mme HUREL PY	T Biologie végétale CPEM	ECHALIER	T Biologie animale CPEM	Melle MOURIER	Statistique
MM. PANNETIER	T Chimie générale I	BARRAUD	T Physique CPEM	MAZLIAK	Biologie cellulaire CPEM
MM. NORMANT	T Synthèse organique	CAMEFORT	T Chimie (agrégation)	OMONT	Physique CPEM
YVON	T Théories physiques	VICHNEVSKY	T Mécan. industrielle	OUAR	Chimie
COTTE	T Physique électricité	SIGWALT	T Chimie SPCN	PICON	Physiologie de la nutrition
DUBOIS J. E.	T Chimie organique physique	BLAQUIERE	T Automatique	FRUDHOMME	Chimie 1er Cycle
LAMOTTE	T Zoologie E. N. S.	BARUCH	T Physique propédeutique	QUEMADA	Physique
OLMER	T Energétique générale	ARNOUS	T Chimie CPEM	Mme RACCAUD	Zoologie
GAUTHIER	T Mécanique appliquée	SLONINSKI	T Physique théorique	SAINT-JAMES	Physique Atomique
BARCHEWITZ	T Chimie physique	MALLIAVIN	T Génétique	SIGNOL	B V CPEM
BROSSEL	T Physique atomique	GAUDEMAR	T Math. propédeutique	TREMILLON	Chimie analytique
BUSER	T Physiologie comparée	ROUSSE	T Chimie propédeutique	Melle TRIBALAT	Chimie 1er Cycle
CAMUS	T Physiologie végétale	ROSCH	T Mécanique théorique	VERDIER	B. A. CPEM
CURIEN	T Minéralogie & cristallographie	GUY	T Astronomie	VOVELLE	Biologie animale
POSSOMPES	T Zoologie	LAZARD	T Physique expérimentale	ZISMAN	T Mathématiques
PULLMANN	T Chimie quantique	MOREL P.	T Mathématiques MPC	COURTILLOT	Informatique Boulevard Bessieres
TEILLAC	T Physiol. nucléaire & radioactivité	ARSAC	T Physique MPC	CRABOL	S Electronique vill. d'Avray
VILLE	T Econométrie	LEFEVRE	T Programmation	DUBUS	Génie électrique Cahan
FREYMAN	T Recherches physiques	BOK	T Chimie MPC	ROBERT	Génie électrique Cahan
ROLLET	T Chimie minérale	CHAPEVILLE	T Physique fondamentale	BERTIN	
Mlle JOSIEN	T Chimie SPCN	BEAUMONT	T Biochimie	GRUSON	
MM. CHEVALLEY	T Géométrie aig. & théo. des groupes	RIOT	T Chimie CPEM	HACQUE	
GERMAIN	T Mécan. Théo. des fluides	JAUZEIN	T Chimie CPEM	KUMPERA	
LUCAS G.	T Géologie	PREVOST G.	T Géologie ENS	SIBONY	
BERTHELOT	T Physique des particules fonda.	FAVARD P.	T Biologie cellulaire	DRESS	
ERICARD	T Météorologie		T Biologie animale CPEM		
Mme ALBE-FESSARD	T Psycho-physiologie				
M JULIA	T Etude des molécules naturelles				

Le Secrétaire Général

R. POULLAIN

Je remercie la Compagnie de Saint-Gobain de m'autoriser à publier les résultats de travaux effectués au sein de ses Services de recherche. Ceux-ci sont dirigés par M. PEYCHÈS à qui je voudrais exprimer ma reconnaissance. L'intérêt constant qu'il a porté à ces investigations a été pour moi le plus grand des stimulants.

Le Professeur Daniel CURIE a bien voulu examiner avec sa bienveillance coutumière les problèmes de toute sorte que je lui ai soumis et m'aider à les résoudre. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde gratitude.

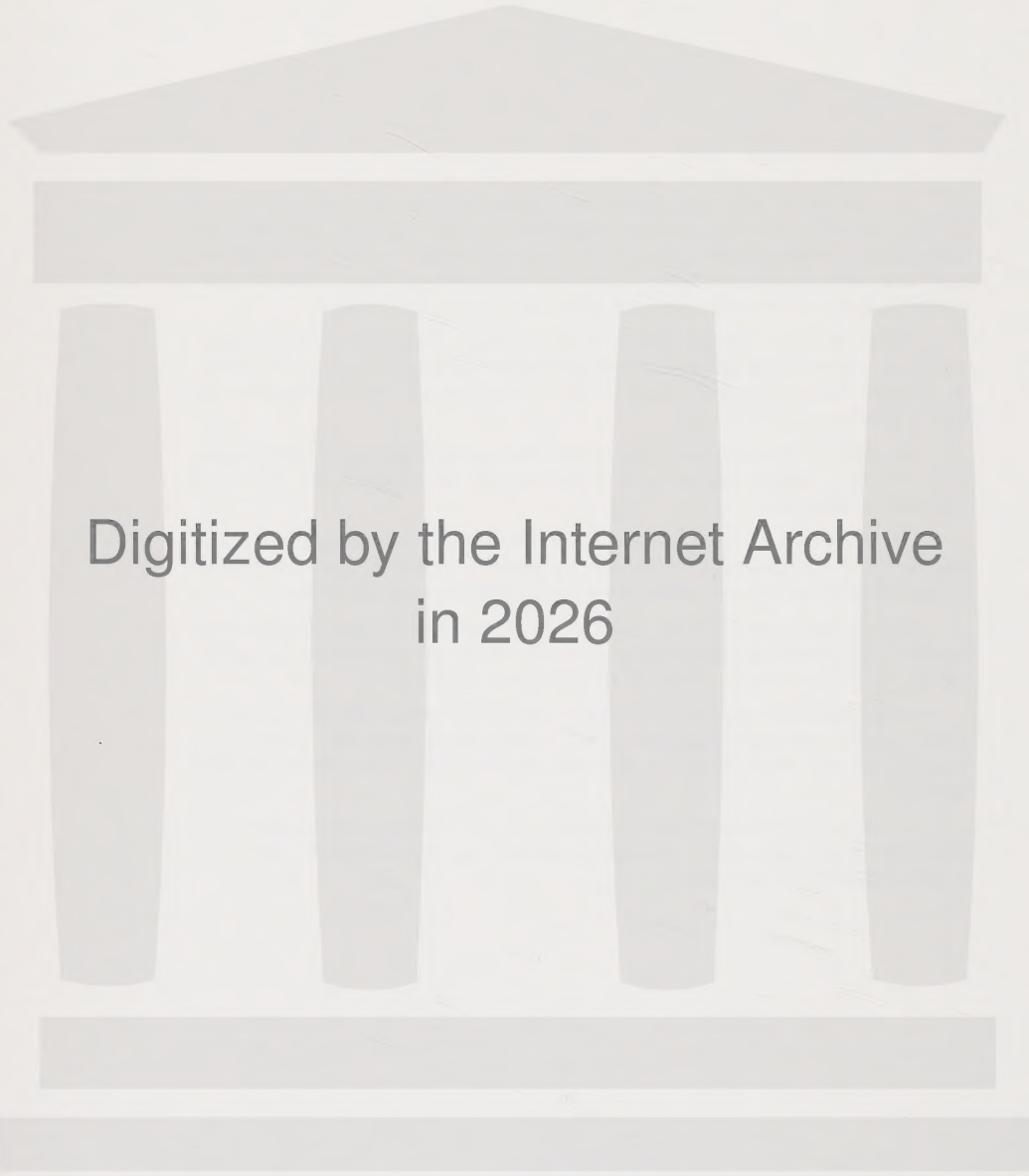
M. ACLOQUE, Directeur des laboratoires scientifiques de la Compagnie, ne m'a jamais refusé ni les moyens, ni les conseils et je lui en sais tout à fait gré.

M. ZARZYCKI a su créer au sein du service de recherche fondamentale dont il assume la direction, le climat le plus propice au travail scientifique et je lui suis reconnaissant d'avoir pu en bénéficier.

Les contacts que j'ai pu avoir avec de nombreux chercheurs m'ont apporté un enrichissement certain et je voudrais remercier en particulier M. PARODI de la Faculté des Sciences d'Orsay.

Qu'il me soit permis d'évoquer ici le souvenir de M. GARINO, dont la disparition prématurée a été si fortement ressentie. C'est avec lui que j'ai eu le privilège de débiter. Je lui dois l'orientation de mes travaux.

Je tiens à remercier M^{me} PILLIAS et M. LHERY pour leur aide dévouée, ainsi que M^{me} PRIQUELER pour sa collaboration dans les étapes initiales de ce travail.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554022_0007

A ma femme

SOMMAIRE

INTRODUCTION	13
L'ÉTAT VITREUX	13
LE VERRE DE SILICE	13
CADRE ET OBJET DE L'ÉTUDE	14
CHAPITRE I. — LA THERMOLUMINESCENCE : PRINCIPE DE LA MÉTHODE, APPAREILLAGE UTILISÉ	15
I. — ASPECT THÉORIQUE	15
I.1. Le phénomène de thermoluminescence	15
I.2. Divers mécanismes de thermoluminescence	15
I.3. L'étude de la thermoluminescence d'un solide	16
II. — TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE	17
II.1. Appareillage destiné à obtenir les courbes de thermolumi- nescence. Principe	17
II.1.1. Réalisation	17
II.1.2. Détection et enregistrement	17
II.1.3. Eléments optiques	17
II.1.4. Dispositif de chauffage	18
II.2. Appareillage pour l'étude de la composition de la lumière émise pendant la thermoluminescence	18
II.3. Moyens d'irradiation	20
CHAPITRE II. — RÉSULTATS OBTENUS A PARTIR DES COURBES DE THERMOLUMINESCENCE	21
I. — GÉNÉRALITÉS	21
II. — LA THERMOLUMINESCENCE DE LA SILICE DOPÉE	22
III. — EFFET D'UN TRAITEMENT SUR LA FORME DE LA COURBE DE THERMOLUMI- NESCENCE	22
IV. — EFFET D'UNE SUCCESSION DE TRAITEMENTS THERMIQUES ET D'IRRADIATIONS X SUR LA FORME DE LA COURBE DE THERMOLUMINESCENCE	23
V. — RÔLE DE L'ATMOSPHÈRE ET DE L'IRRADIATION X	24
VI. — VARIATION DE L'INTENSITÉ DE LA THERMOLUMINESCENCE AVEC LA DOSE D'IRRADIATION	24
VII. — POSSIBILITÉ D'OBTENIR UNE THERMOLUMINESCENCE A TEMPÉRATURE PLUS ÉLEVÉE	25
VIII. — RECHERCHE D'UNE ÉVENTUELLE THERMOLUMINESCENCE A TEMPÉRATURE PLUS ÉLEVÉE	26
IX. — DÉTERMINATION DE LA PROFONDEUR DES PIÈGES	26
IX.1. Méthode	26
IX.2. Résultats	27
IX.2.1. Méthode des deux vitesses de chauffe	27
IX.2.2. Méthode par le chauffage en dents de scie	27
X. — CONCLUSION	28

CHAPITRE III. — SPECTRE DE LA LUMIÈRE ÉMISE PENDANT LA THERMOLUMINESCENCE ET CARACTÉRISTIQUES SPECTRALES DE LA PHOTOLUMINESCENCE	31
I — MÉTHODE EXPÉRIMENTALE	31
II. — SPECTRE DE LA THERMOLUMINESCENCE	31
III. — PROPRIÉTÉS THERMOLUMINESCENTES	32
IV. — DISCUSSION	33
CHAPITRE IV. — SPECTRE D'ABSORPTION ET VIDAGE OPTIQUE DES CENTRES CRÉÉS PAR L'IRRADIATION X	35
I — EFFET DE L'IRRADIATION SUR LE SPECTRE D'ABSORPTION DE LA SILICE	35
I.1. Remarques	36
II. — BLANCHIMENT OPTIQUE	36
III. — STIMULATION OPTIQUE	38
IV. — DISCUSSION	38
CHAPITRE V. — PHÉNOMÈNES ÉLECTRIQUES	41
I. — COURANTS STIMULÉS THERMIQUEMENT	41
I.1. Dispositif expérimental	41
I.1.1. Principe	41
I.1.2. Réalisation	42
I.2. Résultats	42
II. — PHOTOCONDUCTION	43
II.1. Appareillage	43
II.2. Résultats	43
III. — DISCUSSION	43
CHAPITRE VI. — DISCUSSION GÉNÉRALE	45
I. — MODÈLES DE CENTRES	45
I.1. La nomenclature des défauts de réseau dans les systèmes silicium-oxygène	45
I.2. Centres intervenant dans la thermoluminescence de la silice vitreuse dopée avec Al et non traitée	46
I.3. Centres résultant du traitement de la silice vitreuse	47
II. — MÉCANISME DE LA THERMOLUMINESCENCE	49
III. — SCHÉMAS DE NIVEAUX	49
IV. — DÉVELOPPEMENTS ULTÉRIEURS	50
CONCLUSION	51

Thermoluminescence de la silice vitreuse synthétique dopée à l'aluminium

INTRODUCTION

Etant donné que la substance qui fait l'objet de ce travail est un verre, nous tenterons en premier lieu dans cette introduction, de préciser la notion d'état vitreux ; nous nous étendrons ensuite sur un certain nombre de propriétés concernant la silice vitreuse, ce qui permettra de faire apparaître plus clairement les objectifs à atteindre, et de définir le cadre général de l'étude entreprise.

L'ÉTAT VITREUX

Quand on refroidit un liquide, deux types de solides peuvent résulter. Si le refroidissement est assez lent pour que les atomes puissent s'ordonner on obtient un cristal, d'un autre côté, si l'abaissement de température est suffisamment rapide pour que les atomes soient figés avant d'avoir pu donner un arrangement régulier, on parvient à une structure plus ou moins désordonnée et le solide obtenu est dit vitreux. Si l'on se réfère aux propriétés physiques de ce solide à l'échelle microscopique, il se distingue du cristal par l'isotropie de ces propriétés. La question qui se pose alors est de savoir jusqu'à quelle échelle microscopique on est en droit de considérer que cette isotropie existe. Deux réponses à cette question ont été données aux environs des années 30 et deux écoles en ont résulté. Les positions prises étaient extrêmes.

Dans l'un des cas on considère qu'il existe un système ordonné dont les dimensions sont si faibles qu'il n'est pas possible de détecter une anisotropie, on aboutit à la théorie cristallitique, les travaux de RANDALL (1)

vont dans ce sens. Dans l'autre cas, et suivant les vues de ZACHARIASEN (2), les tétraèdres constitués par un atome de silicium entouré de quatre oxygènes se touchent par leurs sommets et sont disposés dans l'espace de façon complètement aléatoire. Les travaux de WARREN (3) vinrent apporter des arguments en faveur de cette deuxième hypothèse. A l'heure actuelle on tend vers une représentation qui concilie ces deux aspects de la question. Il s'agit de la représentation paracristallitique : le verre est constitué de domaines d'une centaine d'angströms comportant un certain ordre. Le raccordement de ceux-ci se faisant par des régions moins ordonnées et proches du modèle de ZACHARIASEN.

Une autre façon d'aborder le problème de l'état vitreux consiste à considérer que de par leur structure les solides qui donnent des verres sont susceptibles de contenir des concentrations élevées de défauts lacunaires ; la précipitation de ceux-ci suivant de vastes domaines lacunaires entraîne une décroissance rapide de viscosité, alors que la fusion pâteuse caractéristique de l'état vitreux a pour origine la plus grande « solubilité des défauts », et la précipitation de ceux-ci se trouve freinée (4) (5).

LE VERRE DE SILICE

On connaît depuis fort longtemps les nombreuses formes cristallines de la silice ainsi que les divers domaines de stabilité : quartz α , quartz β , tridymite α , β_1 , ou β_2 , cristobalite α , β , la littérature sur ces points est fort riche et dispersée. L'ouvrage de SOSMAN (6) donne une synthèse de la question.

La silice à l'état vitreux s'obtient dans la majorité des cas, par fusion de quartz naturel. Deux techniques ont été développées à une échelle industrielle :

La fusion dans un creuset de graphite chauffé par induction en haute fréquence sous vide ;

La fusion au chalumeau, méthode qui dérive du procédé de Verneuil destiné à la production du rubis synthétique.

Ces deux méthodes qui utilisent du quartz aboutissent à des silices vitreuses fort différentes quant à leurs propriétés, bien que le quartz utilisé soit de la même origine. Les conditions particulièrement réductrices qui règnent quand on opère par fusion haute fréquence donnent une silice non stoechiométrique, en outre, certaines impuretés naturelles du quartz peuvent exister sous plusieurs états de valence. A titre d'illustration, citons le cas de l'impureté germanium qui donne une bande d'absorption à $0,24\mu$ quand les conditions de fusion sont réductrices (7) (8).

Un procédé pour préparer du verre de silice de pureté supérieure consiste à partir non plus du quartz mais d'un composé convenable du silicium, et de le décomposer tout en oxydant le silicium. Une telle silice peut être préparée en envoyant, dans la flamme d'un chalumeau oxyhydrique, un gaz que l'on a préalablement fait barboter dans un composé volatil du silicium tel que le SiCl_4 . Ce gaz se trouve fortement chargé en vapeurs de tétrachlorure de silicium. On obtient la silice sur un support placé devant la flamme et animé d'un mouvement de rotation translation.

Le verre de silice ainsi obtenu, souvent appelé silice synthétique, ne présente pas de coloration quand on

l'irradie avec des rayons X, si on le chauffe après cette irradiation on n'observe aucune thermoluminescence et l'éclairement avec une lampe à vapeur de mercure s'effectue sans que l'on observe de fluorescence visible. Tous les verres de silice obtenus à partir de quartz présentent au moins une de ces propriétés sinon les trois. Enfin, il est important de signaler que toutes les silices obtenues dans une flamme contiennent de l'hydrogène particulièrement sous forme de radicaux OH, que l'on révèle par les bandes d'absorption caractéristiques dans l'infrarouge ; la plus intense se situe à $2,7\mu$.

CADRE ET OBJET DE L'ÉTUDE

Nous avons recherché dans ce travail le moyen d'induire dans le verre de silice synthétique les propriétés qui viennent d'être mentionnées, il a été aussi possible de mettre en évidence les rôles déterminants des impuretés et des traitements thermiques.

La propriété de thermoluminescence a particulièrement retenu l'attention par sa grande sensibilité à ces deux facteurs. En outre, les éléments d'interprétation relatifs à ce phénomène contiennent dans une certaine mesure ceux qui concernent la photoluminescence et l'absorption optique.

Une fois en présence d'un verre de silice thermoluminescent, nous avons cherché à éclaircir le mécanisme de la thermoluminescence et à obtenir une représentation des faits observés par un schéma de niveaux et de bandes d'énergie. Il a aussi été tenté d'associer aux niveaux ainsi mis en évidence des modèles de centres.

La thermoluminescence : principe de la méthode, appareillage utilisé.

I. — ASPECT THÉORIQUE

I.1. Le phénomène de thermoluminescence

Certains solides ont la propriété d'émettre, quand on les chauffe, une lumière distincte du rayonnement d'origine thermique. On dit qu'ils sont thermoluminescents. De nombreux isolants présentent cette propriété après avoir été irradiés. Des rayonnements plus ou moins énergétiques sont utilisés à cette fin ; ils vont de la lumière visible aux rayons γ , suivant les cas. On utilise aussi, plus rarement cependant, des bombardements avec des particules atomiques.

Un mécanisme possible est le suivant : les électrons libres ou excités pendant l'irradiation sont capturés à des niveaux que l'on désigne sous le nom de pièges et le retour à l'état initial sera possible moyennant un apport d'énergie permettant de libérer l'électron du piège. Quand l'apport d'énergie se fait thermiquement et que le retour à l'état initial a lieu par une transition radiative, on observe la thermoluminescence.

L'étude du phénomène se fait en représentant l'intensité de rayonnement émis en fonction de la température de l'échantillon ; l'élévation de température s'effectue avec une vitesse constante. Les courbes de thermoluminescence présentent divers maximums, chacun de ces maximums étant caractéristique d'un type de piège.

Les courbes de thermoluminescence, qui sont la traduction des faits expérimentaux, se prêtent à divers modes d'exploitation, ceux-ci reposent sur les hypothèses qui sont à la base des travaux de RANDALL et WILKINS (9). Ces auteurs développent leur étude en partant d'une distribution d'énergie pour les porteurs piégés du type MAXWELL-BOLTZMANN ; la probabilité de sortie est p avec :

$$p = s \exp - \frac{E}{KT}$$

où K = constante de Boltzmann

E = profondeur du piège,

T = température absolue,

s = coefficient de proportionnalité.

Si n représente le nombre de particules piégées à un instant donné on a :

$$dn = -pndt$$

pour l'intervalle de temps dt

$$\frac{dn}{dt} = -pn = -ns \exp - \frac{E}{KT}.$$

Comme on chauffe à vitesse constante $dT = vdt$

$$\frac{dn}{dt} = v \frac{dn}{dT} = -ns \exp - \frac{E}{KT}. \quad (1)$$

En admettant que l'intensité I de la thermoluminescence est proportionnelle au nombre de pièges qui se vident par unité de temps, on peut écrire :

$$I \sim \frac{dn}{dT} = \frac{ns}{v} \exp - \frac{E}{KT}. \quad (2)$$

I.2. Divers mécanismes de la thermoluminescence

On considère, dans le schéma de bandes d'énergie d'un isolant, le domaine qui comprend la bande de valence, la bande de conduction et la bande interdite qui les sépare. Dans le cristal parfait, la bande interdite ne contient pas de niveaux susceptibles d'être occupés par des électrons ; en fait, l'existence d'impuretés ou de défauts entraîne la présence de tels niveaux ; ils peuvent être vides ou occupés.

La description que nous avons donnée plus haut du phénomène de thermoluminescence correspond au schéma (a) de la figure 1 ; c'est celui que l'intuition saisit le mieux. On peut cependant tout aussi bien concevoir un mécanisme suivant (b). En (a), on active thermiquement le passage des électrons dans la bande de conduction, en (b) celui des trous dans la bande pleine.

Un autre cas possible est celui où le piège est constitué par un niveau associé au centre de recombinaison et à partir duquel la transition vers l'état fondamental est interdite. L'activation thermique entraîne le passage de l'électron sur un niveau à partir duquel la transition vers l'état fondamental est permise (fig. 1 c). Il n'y a pas eu transfert d'électrons dans la bande de conduction ni de trous dans la bande de valence.

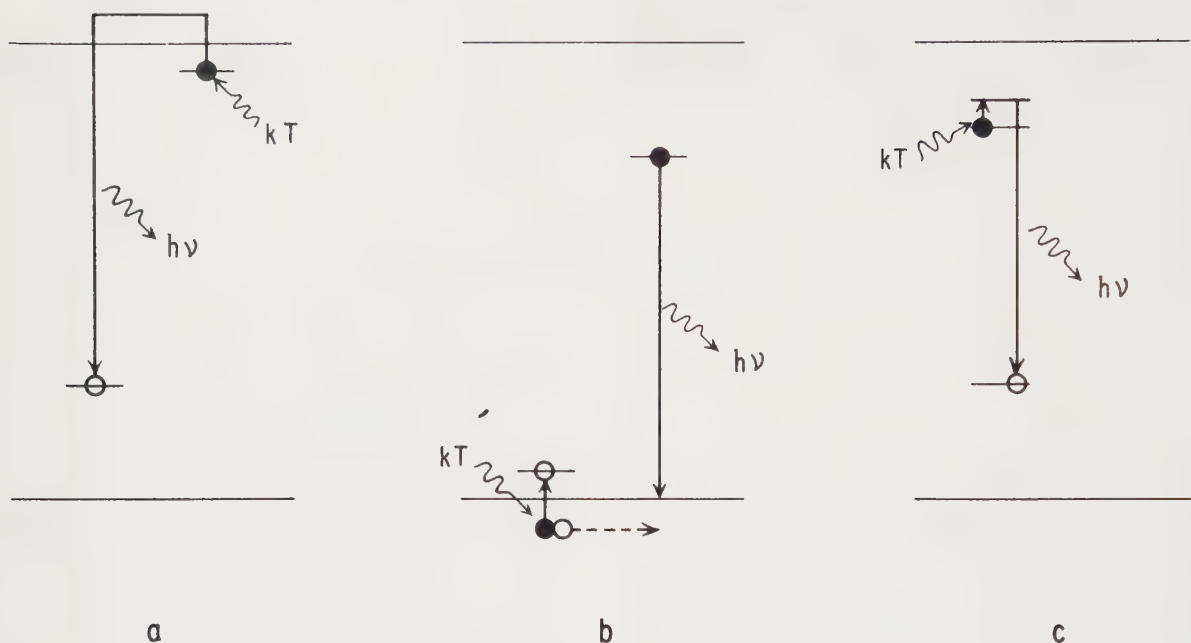


FIG. 1

On peut trouver dans un même solide des associations plus ou moins complexes de ces mécanismes de base ou bien même des situations intermédiaires : il est ainsi possible d'imaginer une solution de continuité entre les mécanismes *a* et *c* quand les niveaux associés aux pièges viennent interférer avec des niveaux associés aux centres de recombinaison.

1.3. L'étude de la thermoluminescence d'un solide

Quand on est en présence d'un solide thermoluminescent, diverses questions se posent. Pour certaines d'entre elles, la réponse relève des techniques expérimentales spécifiques à la thermoluminescence. Citons en particulier la détermination des profondeurs des pièges. A partir du moment où l'on veut parvenir à une connaissance plus précise du phénomène, il est nécessaire de développer d'autres techniques. On doit tenter d'associer les centres qui interviennent dans la thermoluminescence à d'éventuels centres colorés. Il faut rechercher si, après le remplissage des pièges, ceux-ci peuvent être vidés optiquement et non thermiquement. Dans l'affirmative, il est nécessaire de savoir si le processus se fait avec émission de lumière. On dit qu'il y a stimulation optique. Même quand il en est ainsi, il n'est pas prouvé que les mêmes mécanismes interviennent, car on peut très bien imaginer par exemple que l'on active le mécanisme de la figure 1 *a* optiquement et celui de la figure 1 *b* thermiquement. Il est nécessaire de comparer le spectre de la lumière de thermoluminescence au spectre de la lumière de stimulation. Arrivés à ce stade des investi-

gations, on peut encore hésiter sur le choix du schéma de niveaux, car on ne sait pas s'il y a transition entre niveaux à l'intérieur de la bande interdite (fig. 1 *c*) ou bien déplacement de porteurs dans la bande de conduction ou la bande de valence. Des mesures électriques peuvent apporter une réponse. Une variation de conductivité pendant la thermoluminescence ou une photoconduction pendant la stimulation apportent des arguments décisifs en faveur de la dernière hypothèse. L'absence de ces phénomènes électriques ne permet cependant pas de conclure inversement que l'on a affaire à une transition entre niveaux dans la bande interdite, car le nombre de porteurs peut être trop faible ou la mobilité insuffisante pour qu'une variation de conductivité puisse être mesurée. La détermination du signe des porteurs, problème classique en physique des semi-conducteurs, peut soulever de grosses difficultés quand on a affaire à de bons isolants. L'émission exoélectronique apporte dans certains cas une réponse ; quand la thermoluminescence fait intervenir un mécanisme par conduction d'électrons, il peut arriver que certains d'entre eux soient émis par la surface de la substance thermoluminescente et on les détecte en plaçant près de celle-ci une sonde portée à un potentiel positif élevé à travers une résistance et on compte les impulsions de tension aux bornes de celle-ci. Là encore, on peut dire qu'il suffit de mettre en évidence une émission d'exoélectrons pour démontrer que les porteurs sont des électrons, mais la condition n'est pas nécessaire.

Il y a lieu de remarquer que, d'une façon générale, lorsqu'il s'agit de mettre en évidence des processus électroniques dans des isolants, les méthodes électriques

sont moins sensibles et plus délicates que les méthodes dérivant de la thermoluminescence.

II. — TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE

Deux installations distinctes ont été réalisées ; l'une permet d'enregistrer les courbes de thermoluminescence et l'autre de connaître la composition spectrale du rayonnement émis.

II.1. *Appareillage destiné à obtenir les courbes de thermoluminescence : Principe*

La mesure du rayonnement émis est effectuée à l'aide d'un photomultiplicateur ; un enregistreur à deux voies permet de connaître la température de l'échantillon et le courant d'anode du détecteur en fonction du temps.

Une autre méthode d'enregistrement consiste à utiliser un enregistreur XY pour obtenir directement le signal du détecteur en fonction de la température. Bien qu'elle apporte une simplification dans le dépouillement des courbes, nous avons préféré l'écarter parce qu'elle ne permet pas de relever les fluctuations accidentelles dans la vitesse de chauffe. Celles-ci se traduisent sur les courbes par des variations que l'on peut prendre pour des pics de thermoluminescence.

II.1.1. *Réalisation.*

L'ensemble de l'installation est représenté par la figure 2, nous passerons en revue les divers éléments.

II.1.2. *Détection et enregistrement.*

Un photomultiplicateur à hautes performances est utilisé pour la mesure du rayonnement. C'est un modèle à 20 étages du type Lallemand, fabriqué à l'Observatoire de Paris. Ce photomultiplicateur a été adopté après de nombreux essais avec d'autres modèles produits industriellement tant en France qu'à l'étranger.

Le pont diviseur est constitué par des résistances bobinées de précision de $200\,000\,\Omega$ et la haute tension est obtenue à partir d'une alimentation stabilisée à $1/10\,000$, de fabrication S.A.I.P. ; la différence de potentiel la plus élevée qui peut être obtenue est de $3\,000\,\text{V}$, mais pratiquement on n'a pas avantage à dépasser $2\,200\,\text{V}$.

Le courant d'anode traverse une résistance qui peut prendre les valeurs 1, 2, 5, 10, 20, 40 et $90\,\text{M}\Omega$; il est possible de relier en parallèle un condensateur de $0,012\,\mu\text{F}$ afin d'introduire une constante de temps qui tout en permettant de suivre l'évolution du phénomène permet d'atténuer les fluctuations résultant du bruit de fond.

Le générateur de tension équivalent à la résistance ci-dessus, quand elle est traversée par le courant d'anode

du photomultiplicateur, a une impédance interne trop élevée pour attaquer directement un enregistreur. C'est la raison pour laquelle on intercale un électromètre à condensateur vibrant. Celui-ci de fabrication EIL présente une impédance d'entrée de $10^{13}\,\Omega$ et la sensibilité peut être choisie égale à 10, 30, 100, 300 ou $1\,000\,\text{mV}$ pour la déviation totale du milliampèremètre de sortie ; une commutation simple permet de placer en série avec celui-ci une résistance de $1,5\,\text{k}\Omega$ sans que son indication soit perturbée.

L'enregistreur de type potentiométrique est un modèle Speedomax Meci ; il permet l'enregistrement par points de deux signaux distincts en fonction du temps, la sensibilité est de $254\,\text{mm}$ pour $5\,\text{mV}$ sur les deux voies. L'entrée recevant le signal issu du thermocouple a été légèrement modifiée pour permettre soit une atténuation calibrée soit un décalage connu du zéro. L'autre entrée est alimentée par la tension ajustable d'un potentiomètre de résistance totale $1,5\,\text{k}\Omega$ qui est traversé par le courant de sortie de l'électromètre, le réglage est effectué pour que la déviation complète sur l'enregistreur s'obtienne pour la déviation totale sur l'électromètre.

Afin d'obtenir une bonne fidélité dans la réponse du photomultiplicateur, nous nous sommes imposés la restriction de ne jamais dépasser un courant d'anode de $10^{-7}\,\text{A}$.

La sensibilité de détection peut être modifiée en agissant : sur le gain de l'électromètre, sur la résistance d'anode du photomultiplicateur ou encore sur la haute tension. On peut sans difficulté déduire les variations de sensibilité quand on agit sur les deux premiers paramètres, par contre, pour le dernier il est nécessaire de procéder à un étalonnage : le photomultiplicateur est éclairé avec une source de très faible intensité et on s'arrange pour avoir toujours la même déviation sur l'enregistreur en modifiant simultanément le gain de l'électromètre et la haute tension ; pour couvrir toute la gamme de tensions, il a fallu atténuer à plusieurs reprises la source lumineuse.

II.1.3. *Éléments optiques.*

La substance thermoluminescente est placée au foyer d'une lentille en quartz fondu de $10\,\text{cm}$ de distance focale. Des filtres peuvent être intercalés entre la lentille et le photomultiplicateur. Un système à tourelle permet de les changer facilement en cours d'expérience. On dispose de neuf positions, sept correspondent à des filtres interférentiels qui permettent de couvrir le visible, la huitième est libre et la dernière comporte un filtre neutre. Ce dernier permet d'une part d'éviter de surcharger la photocathode du photomultiplicateur et d'autre part de ne pas avoir à trop réduire sa tension d'alimentation dans le cas d'une forte thermoluminescence, évitant ainsi le risque d'avoir une réponse dont la linéarité laisserait à désirer.

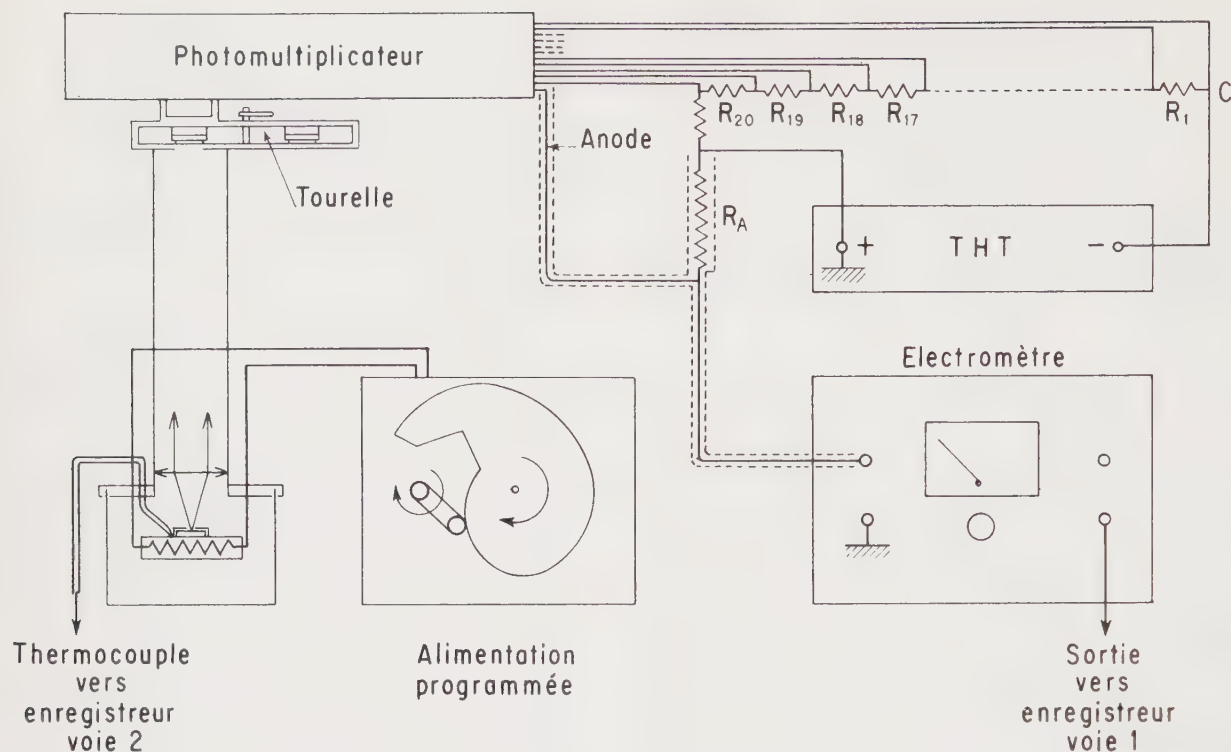


Fig. 2

II.1.4. Dispositif de chauffage.

Les échantillons se présentent sous forme de lamelles de 1 mm d'épaisseur, elles sont placées dans une capsule en aluminium qui comporte une ouverture circulaire de 5 mm de diamètre. Cette capsule permet d'une part d'avoir une température plus uniforme de l'échantillon et, d'autre part, de délimiter un domaine bien défini sur la lamelle, de façon à pouvoir comparer entre elles des lamelles de surface différente.

L'ensemble est placé sur un élément chauffant constitué d'un bloc métallique dans lequel se trouve une résistance enroulée sur un mandrin réfractaire. Des lames de mica mince séparent la résistance du bloc métallique. Une petite cavité sur l'élément chauffant permet de fixer un thermocouple de façon à ce qu'il touche aussi la capsule qui contient l'échantillon. Nous avons pu vérifier, en sacrifiant un échantillon, que l'écart entre la température ainsi mesurée et celle obtenue dans un trou percé au centre de l'échantillon ne dépasse pas 0,5 °C.

Pour avoir une montée en température de vitesse constante, on alimente l'élément chauffant avec une tension variable délivrée par un alternostat. Une série d'expériences a permis d'établir quelles devaient être aux instants $t_0, t_1, t_2 \dots t_n$ les valeurs de la différence de potentiel. Afin d'obtenir ces variations automatiquement

un dispositif à came a été réalisé (fig. 3). L'élément essentiel est la came, qui assure la transmission du mouvement du moteur synchrone. Son profil a été obtenu graphiquement de la façon suivante : on détermine pour chaque valeur $v_0, v_1, v_2 \dots v_n$ de la tension le rayon r du cercle centré en O sur l'axe de rotation du moteur et tangent au roulement à billes solidaire du bras qui commande l'alternostat. Ceci donne une suite de valeurs $r_0, r_1, r_2 \dots r_n$. Ensuite, compte tenu de la vitesse de rotation du moteur synchrone on porte sur un cercle de centre O une échelle de temps sur laquelle sont repérés les points $T_0, T_1, T_2 \dots T_n$ qui correspondent aux valeurs $t_0, t_1, t_2 \dots t_n$, définies plus haut. Le profil de la came est obtenu en joignant les points situés sur $OT_0, OT_1, OT_2 \dots OT_n$ et respectivement aux distances $r_0, r_1, r_2 \dots r_n$ de O.

Dans ces conditions, on obtient une montée en température de 0,28 °C/s avec une tension qui croît de 30 à 60 V, la puissance électrique dissipée dans l'élément chauffant en fin d'expérience est d'une centaine de watts. La came tourne à la vitesse de 1 tour en 20 mn.

II.2. Appareillage pour l'étude de la composition de la lumière émise pendant la thermoluminescence

Le montage précédent permet, avec une série de filtres interférentiels, de connaître *grosso modo* le spectre de la lumière émise ; c'est en vue d'une connaissance

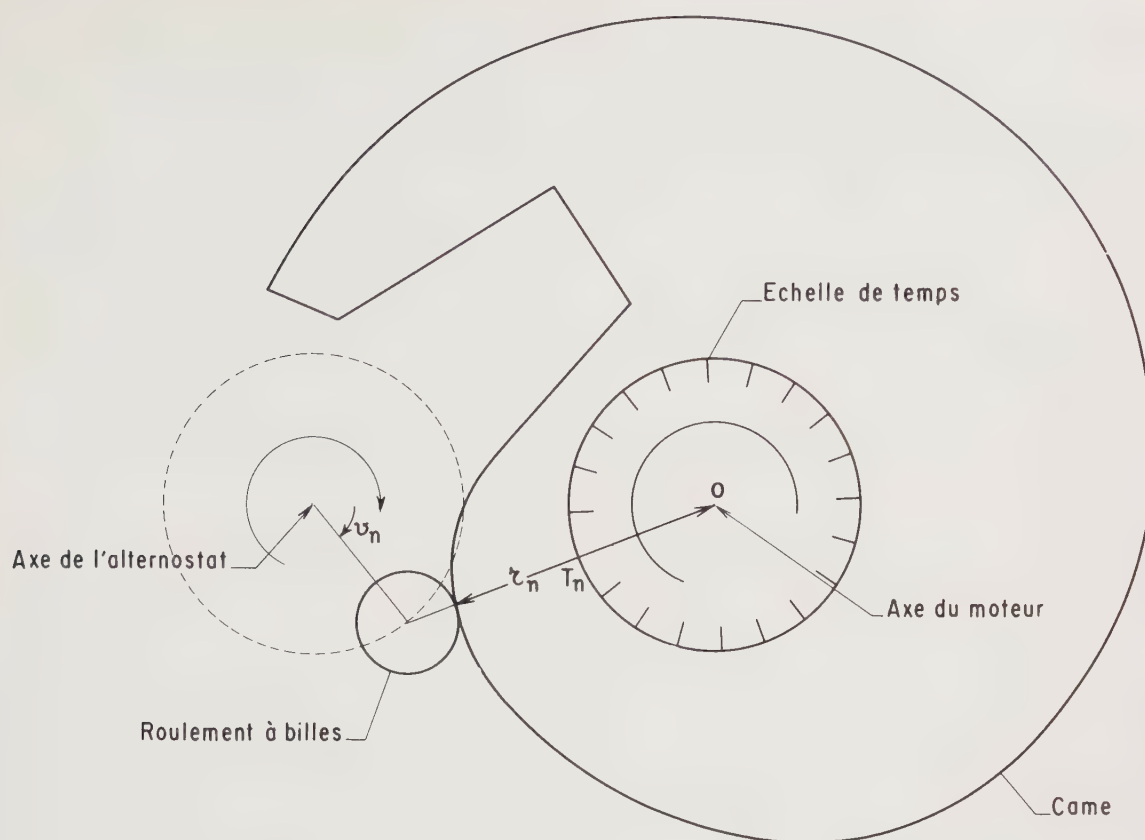


FIG. 3

plus précise de cet élément important que nous avons réalisé cette deuxième installation.

L'échantillon se présente toujours sous la forme d'une lamelle rectangulaire d'un millimètre d'épaisseur et polie sur toutes les faces. L'élément chauffant est analogue à celui déjà décrit, avec de plus un bloc en aluminium vissé qui comporte une cavité de la dimension de la lamelle. Une fente d'un millimètre de large permet d'observer la lumière de thermoluminescence qui sort par l'arête la plus grande de l'échantillon. L'alimentation de l'élément chauffant est faite à l'aide d'un dispositif à came en tous points semblable à celui déjà décrit, et un thermocouple donne la température dans une cavité au voisinage immédiat de l'échantillon.

On forme l'image de l'arête de l'échantillon sur la fente d'entrée d'un monochromateur double, à prismes en silice. Sa dispersion est de 0,6 mm pour 0,010 μ à 0,5 μ et la résolution qui peut être atteinte à cette longueur d'onde est de 0,001 μ . Il est possible d'améliorer ces caractéristiques d'un facteur 4 en utilisant des prismes de verre (flint) au détriment des performances dans l'ultraviolet. Nous avons adapté, sur l'axe du tambour d'entraînement des longueurs d'onde, un potentiomètre à plusieurs tours, alimenté par une pile au mercure ; il

délivre une tension qui varie avec la position du tambour. Un embrayage électromagnétique permet de passer de la rotation manuelle à la rotation par moteur. Le photomultiplicateur placé à la sortie du monochromateur est toujours un modèle Lallemand à vingt étages. Un enregistreur de type XY reçoit sur l'axe des abscisses le signal du potentiomètre relié au tambour du monochromateur et sur l'axe des ordonnées un signal proportionnel au courant d'anode du photomultiplicateur.

La lumière qui arrive sur celui-ci est beaucoup plus faible que dans l'appareillage précédent. Dans la plupart des cas, l'utilisation de l'électromètre s'est avérée suffisante. Pour un certain nombre de cas, nous avons utilisé une détection synchrone. Le faisceau lumineux issu de l'échantillon est haché à l'aide d'un secteur tournant à la fréquence de 390 Hz, et il en est de même pour un faisceau de référence qui tombe sur une photodiode au silicium. Le signal périodique que l'on recueille aux bornes de la résistance d'anode du photomultiplicateur est envoyé dans un amplificateur basse fréquence, alors que les impulsions de la photodiode sont envoyées dans un module de mise en forme qui délivre des signaux carrés dont on peut ajuster l'amplitude. Un détecteur de

phase reçoit ces derniers ainsi que ceux délivrés par l'amplificateur basse fréquence. Seuls sont détectés les signaux qui ont une relation de phase constante avec le signal de référence. Le bruit de fond du photomultiplicateur ayant un caractère aléatoire, il s'ensuit une très nette amélioration du rapport signal bruit par rapport aux mesures en courant continu.

II.3. *Moyens d'irradiation*

Les résultats présentés dans ce travail ont été obtenus en irradiant les échantillons avec des rayons X ou des rayons ultraviolets.

Les rayons X sont obtenus à partir d'un tube à anticathode de tungstène refroidie par eau. Il est alimenté sous 150 kV et 20 mA au maximum. Un dosimètre à chambre d'ionisation permet la mesure de rayonnement. On peut atteindre dans cette installation des doses de 1 MR en 1 h.

Deux sources de radiation ultraviolettes ont été utilisées : une lampe à vapeur de mercure basse pression, et une lampe au xénon de 450 W, cette dernière étant toujours associée à un monochromateur.

CHAPITRE II

Résultats obtenus à partir des courbes de thermoluminescence

I. — GÉNÉRALITÉS

Tous les verres de silice, préparés à partir de quartz naturel, que nous avons pu expérimenter sont thermoluminescents. La *figure 4* représente les courbes de thermoluminescence obtenues après irradiation X de quelques variétés de silice fournies par un même fabricant. Du verre de silice a été préparé au laboratoire par fusion de quartz dans un four haute fréquence. La *figure 5* montre qu'il existe une différence appréciable entre les courbes de thermoluminescence du cristal et du verre.

Certaines silices ne présentent pas de thermoluminescence après irradiation X ; ce sont celles qui sont préparées dans des conditions de pureté rigoureuse par oxydation de silicium ou de composés du silicium. A l'heure actuelle, on trouve facilement de telles silices. Leur développement a été particulièrement stimulé par les exigences de la technologie des semiconducteurs et de l'optique.

En dehors des quelques mesures effectuées sur du verre de silice obtenu par fusion de quartz, que nous venons de signaler, toutes les expériences ont porté sur du verre de silice synthétique préparé au laboratoire par décomposition de tétrachlorure de silicium dans une flamme oxyhydrique. Pour éviter la pollution par des impuretés métalliques, le chalumeau utilisé est entièrement en verre de silice. Il est constitué d'une série de tubes concentriques recevant l'oxygène, l'oxygène chargé de vapeur de tétrachlorure de silicium et l'hydrogène. Pour doper le verre, l'oxygène passe, avant de parvenir au chalumeau, par un tube chauffé dans lequel se trouve une nacelle contenant un composé convenable de l'élément choisi comme impureté. En agissant sur la température à l'intérieur du tube on modifie la tension de vapeur de ce composé et, par suite, la concentration de

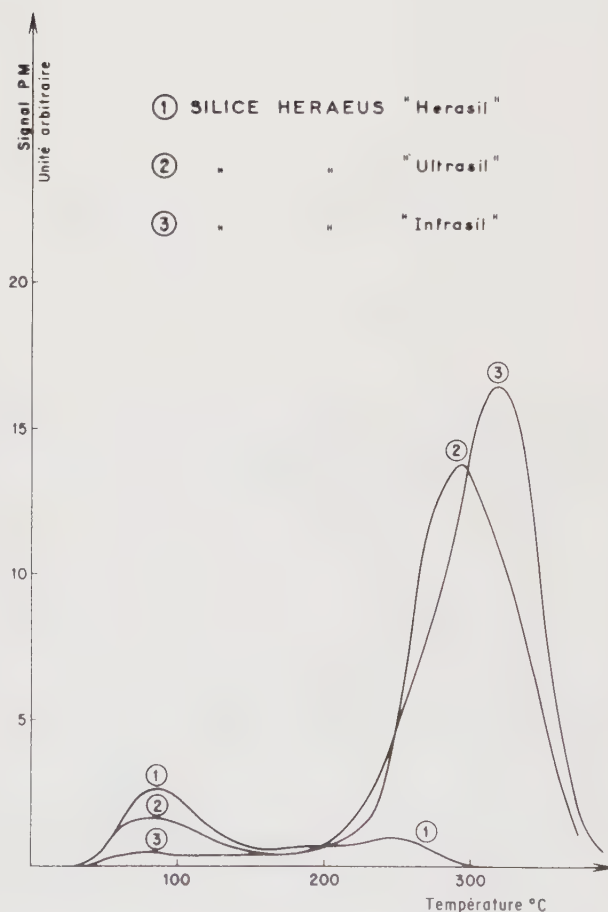


FIG. 4.

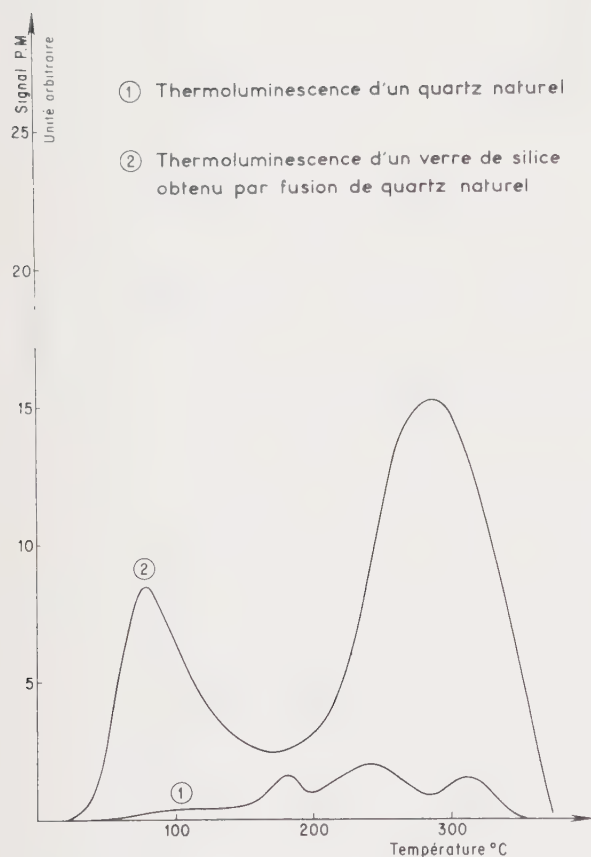


FIG. 5.

l'impureté dans le verre de silice. Des verres avec des teneurs pondérales de 1 % d'aluminium ont pu être obtenus. Les teneurs des échantillons que nous avons utilisés sont environ vingt fois plus faibles.

II. — LA THERMOLUMINESCENCE DE LA SILICE DOPÉE

Nous avons pu vérifier que la silice vitreuse préparée au laboratoire à partir de tétrachlorure de silicium ne présente pas de thermoluminescence après irradiation X, pas plus que les silices commerciales du même type (7940 de Corning Glass Works et Suprasil de Heraeus). Dans les mêmes conditions le verre dopé avec Al présente le phénomène et on obtient la courbe de thermoluminescence (1) de la figure 6; elle ne comporte qu'un seul pic.

Quand l'intervalle de temps qui sépare l'irradiation de la mesure de thermoluminescence croît, on constate que

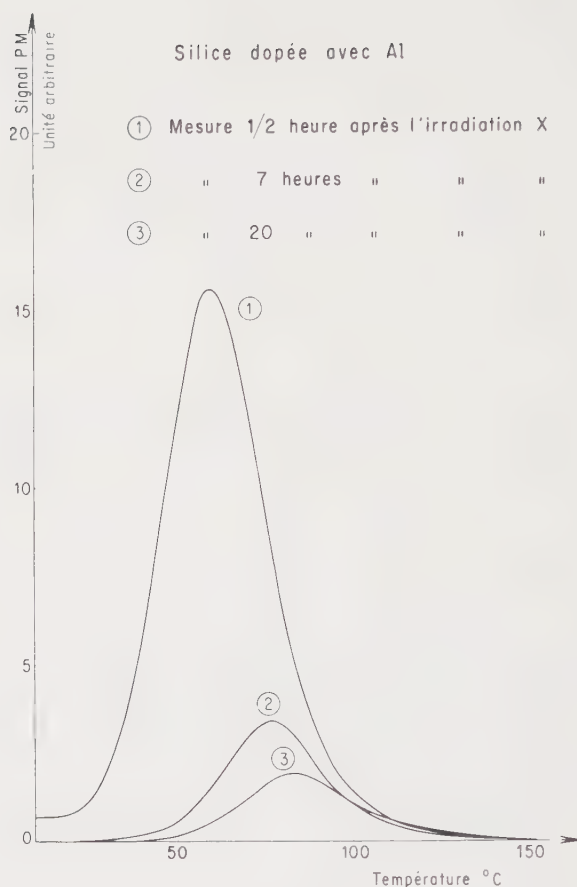


FIG. 6.

l'intensité de celle-ci diminue et que le pic se décale vers des températures plus élevées (fig. 6). Ce résultat laisse penser que nous avons une distribution de pièges. La profondeur de certains est suffisamment faible pour qu'ils se vident sous l'effet de l'agitation thermique à la température ambiante.

III. — EFFET D'UN TRAITEMENT SUR LA FORME DE LA COURBE DE THERMOLUMINESCENCE

Si après la détermination de la courbe de thermoluminescence d'un échantillon on porte celui-ci à une température de 1 050 °C dans l'air et qu'on l'y maintienne pendant un temps déterminé, on constate que la courbe de thermoluminescence obtenue après ce traitement est différente. Les courbes 1 et 2 de la figure 9 correspondent à des irradiations identiques; elles montrent

THERMOLUMINESCENCE DE LA SILICE VITREUSE DOPÉE

qu'après un séjour de 144 h dans le four on obtient une faible thermoluminescence à température plus élevée, et surtout que le pic de thermoluminescence a pratiquement doublé.

IV. — EFFET D'UNE SUCCESSION DE TRAITEMENTS THERMIQUES ET D'IRRADIATIONS X SUR LA FORME DE LA COURBE DE THERMOLUMINESCENCE

Après chaque expérience de thermoluminescence, on procède à une nouvelle irradiation pour mesurer la transmission optique de l'échantillon. Puis on le porte à une température de 1 050 °C et on l'y maintient pendant un temps bien déterminé. L'opération se fait à l'air.

On constate que l'intensité de la thermoluminescence croît et que la forme de la courbe de thermoluminescence change. A mesure que les traitements sur le même échantillon se succèdent, un pic de thermoluminescence vers 250 °C devient de plus en plus marqué et finit par dépasser très nettement en intensité le premier maxi-

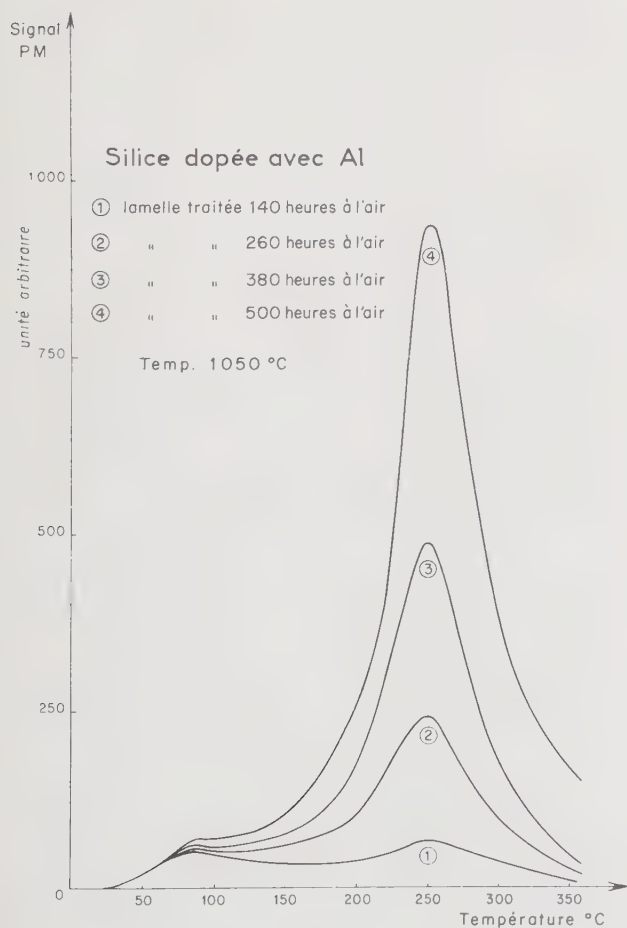


FIG. 7.

mum (fig. 7). Pour celui-ci il y a lieu de noter, outre son accroissement, un léger déplacement vers des températures plus élevées.

On peut considérer que ce résultat traduit le fait que des niveaux de piégeage plus profonds sont apparus. Cela se confirmera par la suite, quand nous étudierons quantitativement les profondeurs des pièges.

Lorsque les échantillons irradiés sont conservés à la température ambiante pendant un certain temps, la courbe de thermoluminescence se trouve modifiée (fig. 8). Le pic à température moins élevée, qui correspond aux pièges qui existaient déjà avant traitement, a un comportement en tous points semblable à celui que nous avons déjà vu plus haut, et on peut en donner la même interprétation. Le pic à la température la plus élevée se trouve légèrement décalé vers une température plus grande et son intensité est un peu augmentée. Une explication de ce comportement est la suivante : des porteurs libérés des pièges les moins profonds, sous l'effet de l'agitation thermique à la température ambiante, sont recapturés par les pièges les plus profonds avec une probabilité d'autant plus grande que leur profondeur est plus grande, ce qui explique à la fois le décalage et l'augmentation d'intensité.

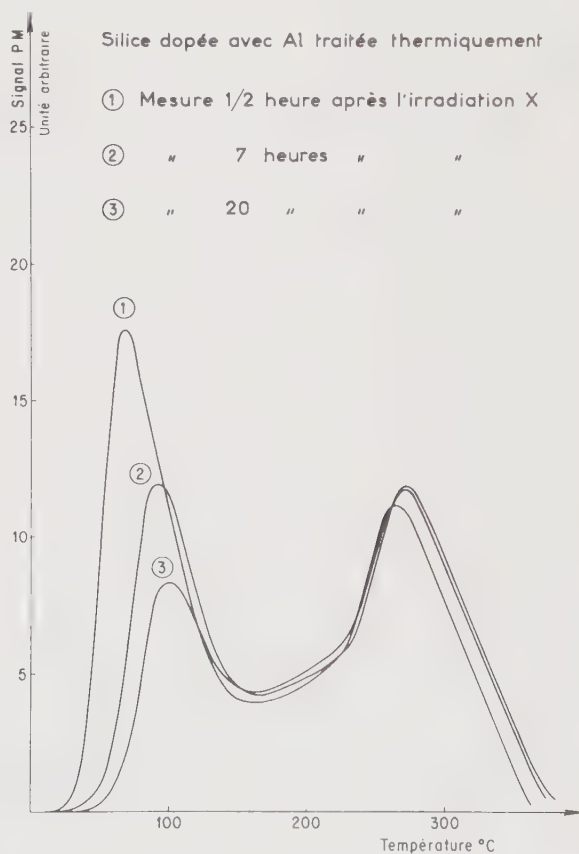


FIG. 8.

V. — RÔLE DE L'ATMOSPHÈRE ET DE L'IRRADIATION X

Des traitements thermiques successifs ont aussi été effectués à la même température que dans l'air mais dans une atmosphère réductrice d'oxyde de carbone; les effets du traitement se trouvent accélérés. Sans faire d'hypothèse pour le moment, remarquons que le traitement réducteur peut favoriser la création de défauts dont le signe positif fait qu'ils sont susceptibles de capturer des électrons.

Etant donné qu'entre chaque traitement thermique l'échantillon est soumis à des irradiations X, ne serait-ce qu'en vue de déterminer la courbe de thermoluminescence, on peut se poser la question de savoir si le rayonnement X a un rôle dans l'évolution observée. Afin d'avoir quelques précisions sur ce point, des échantillons identiques sont traités simultanément : ils sont maintenus à 1 050 °C dans l'air pendant 24 h, après quoi l'un d'eux seulement est soumis à une irradiation X et les échantillons sont ensuite replacés dans le four pour 24 h, l'opération étant répétée de façon à totaliser 144 h de traitement thermique ; les deux échantillons se différencient donc par le nombre des irradiations qu'ils ont

reçues. La figure 9 montre que les courbes de thermoluminescence correspondantes sont fort différentes. Par ailleurs, on n'observe pas de modification dans la thermoluminescence d'échantillons irradiés souvent, mais n'ayant pas subi de traitement thermique. Il est par conséquent permis d'admettre que c'est l'association du traitement thermique et de l'irradiation qui apporte les modifications les plus profondes aux caractéristiques de la thermoluminescence.

VI. — VARIATION DE L'INTENSITÉ DE LA THERMOLUMINESCENCE AVEC LA DOSE D'IRRADIATION

Nous avons vu que la silice dopée avec Al et irradiée aux rayons X à la température ambiante présente une courbe de thermoluminescence avec un seul maximum. L'intensité de ce maximum dépend de la dose de rayons X et croît avec celle-ci. A des doses d'environ 10^6 R elle parvient à un état de saturation et la thermoluminescence cesse de croître. La courbe de thermoluminescence conserve son allure quelle que soit la dose (fig. 10).

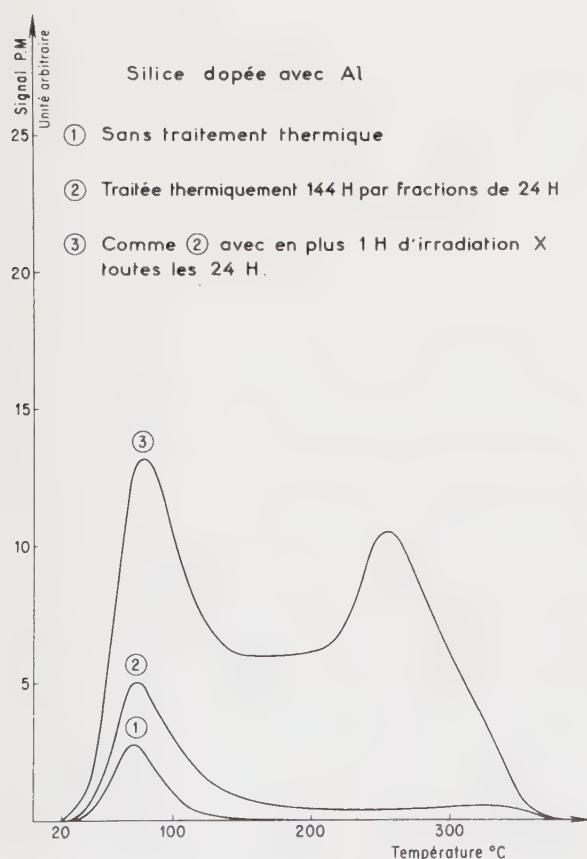


FIG. 9.

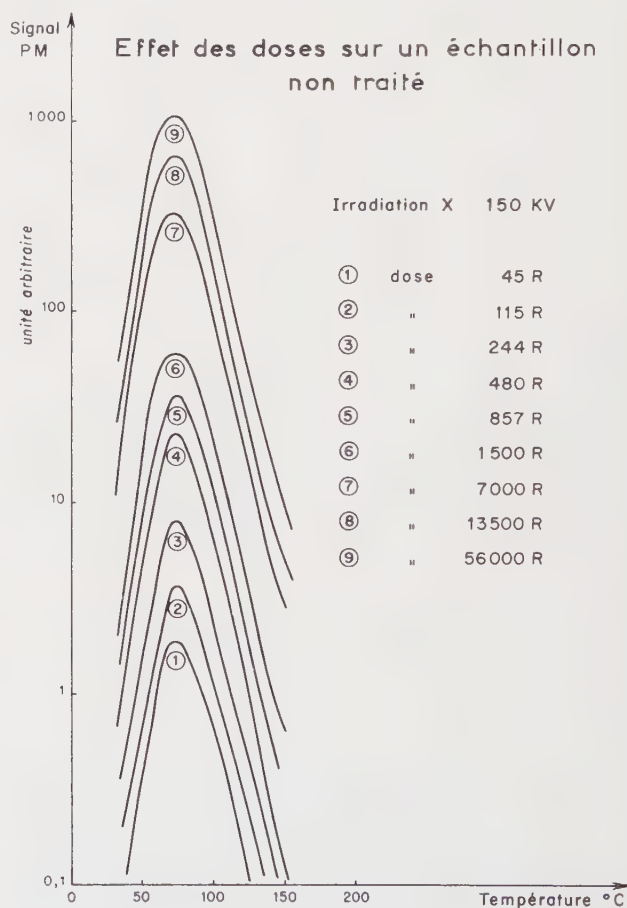


FIG. 10.

THERMOLUMINESCENCE DE LA SILICE VITREUSE DOPÉE

VII. — POSSIBILITÉ D'OBTENIR UNE THERMOLUMINESCENCE AVEC L'ULTRAVIOLET

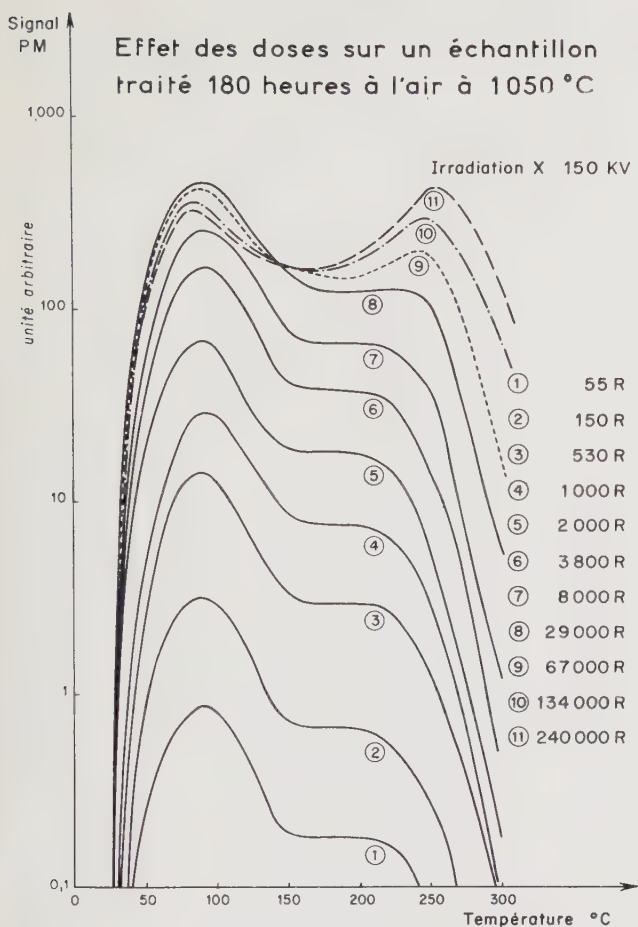


FIG. 11.

Le comportement des échantillons traités de façon à présenter une thermoluminescence à température élevée est différent. On observe un accroissement de la thermoluminescence avec la dose de rayons X, mais cette fois-ci la courbe change aussi de forme (fig. 11). On remarque que le maximum à température élevée apparaît aux doses de rayons X les plus fortes. On constate avec d'autres échantillons que la thermoluminescence à cette température apparaît à des doses d'autant plus faibles que le traitement subi par la lamelle a été au préalable poussé plus loin. Tout se passe comme si les pièges les moins profonds avaient une section de capture pour les électrons bien plus grande que les pièges les plus profonds ; pour les remplir efficacement il faut soit augmenter leur concentration en poussant les traitements, soit remplir au préalable une fraction élevée des pièges les moins profonds, ce que l'on obtient en irradiant avec des doses croissantes de rayons X. La question peut être vue sous un autre angle, celui de la création de pièges et de leur remplissage par les rayons X, elle sera reprise plus loin.

Les irradiations sont effectuées à l'aide d'une lampe à vapeur de mercure basse pression en verre de silice. Comme on pouvait s'y attendre, la silice pure ne donne pas de thermoluminescence. Il en est de même pour la silice dopée avec Al malgré une irradiation de plusieurs heures. Il suffit de faire subir à ces échantillons un traitement thermique à 1050 °C pendant quelques heures pour que, dans les mêmes conditions d'irradiation, on puisse mesurer une thermoluminescence. La majeure partie de l'énergie ultraviolette de la lampe se trouve concentrée dans la raie à 0,2537 μ mais ce n'est pas elle qui excite la thermoluminescence, nous avons pu le vérifier en l'isolant à l'aide d'un filtre.

En procédant par élimination on parvient à la conclusion que c'est la raie à 0,1849 μ qui excite la thermoluminescence ; ce résultat surprend car il s'agit d'une radiation qui est fortement absorbée par l'oxygène de l'air. Cela étant, il a paru souhaitable de rechercher une

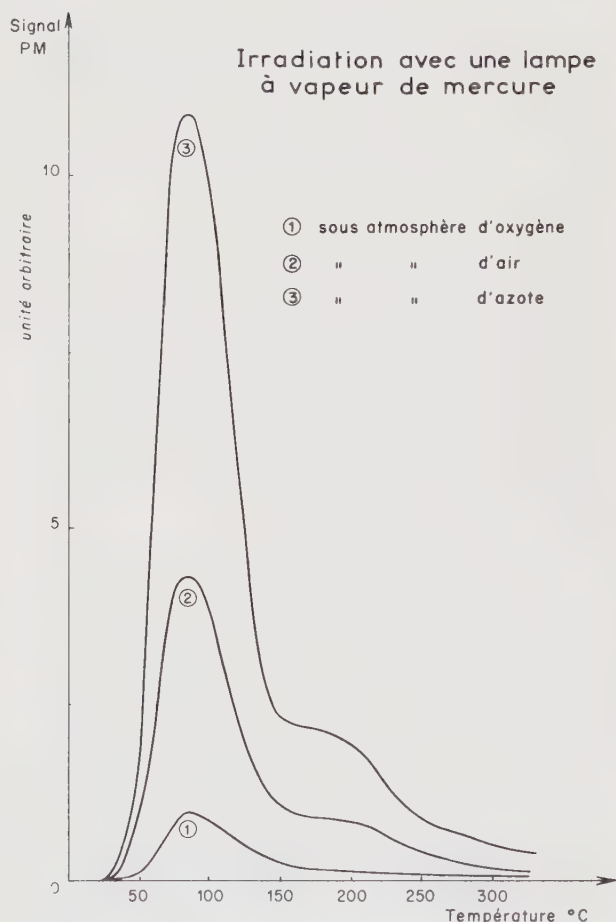


FIG. 12.

preuve supplémentaire ; n'ayant pas la possibilité d'isoler cette raie, on effectue l'expérience qui consiste à mesurer la thermoluminescence de l'échantillon quand il a été irradié dans une enceinte remplie d'air, d'azote ou d'oxygène. Les courbes obtenues sont représentées sur la figure 12 et montrent que la radiation excitatrice est fortement absorbée par l'oxygène, il s'agit par conséquent bien de la raie à 0,184 9 μ .

D'autres expériences effectuées avec l'appareillage utilisé pour l'étude de l'excitation de la photoluminescence ont permis de déterminer la longueur d'onde au-delà de laquelle les radiations ultraviolettes ne provoquent plus de thermoluminescence ; on trouve $\lambda_s = 0,215 \mu$. Ce résultat est en accord avec les mesures précédentes qui indiquaient seulement que $0,184 9 \mu \leq \lambda_s < 0,253 7 \mu$.

VIII. — RECHERCHE D'UNE ÉVENTUELLE THERMOLUMINESCENCE A TEMPÉRATURE PLUS ÉLEVÉE

Pour répondre à cette question, le programme de chauffe automatique est prolongé manuellement de façon à atteindre des températures plus élevées de l'ordre de 420 à 450 °C. Dans ces conditions il faut tenir compte d'un signal parasite résultant du rayonnement thermique de l'élément chauffant, surtout quand on exploite le photomultiplicateur dans la gamme des grandes sensibilités.

Quels que soient les échantillons, qu'ils soient traités ou non, rien ne permet d'affirmer qu'il existe une thermoluminescence dans le nouveau domaine de température. Les expériences ont été effectuées à la sensibilité qui donne les pics habituels et aussi à une sensibilité plus grande. Elles ont été répétées avec ou sans échantillon pour tenir compte du rayonnement thermique ; on constate que, dans la lumière reçue par le photomultiplicateur, aucune composante ne peut être associée à de la thermoluminescence.

Si l'on avait obtenu une thermoluminescence on aurait pu dire que d'autres centres étaient guéris dans le nouveau domaine de température. Mais, inversement, on ne peut affirmer que cela n'a pas lieu uniquement parce que la thermoluminescence n'est pas observée, et l'expérience que nous décrirons montrera que des centres sont effectivement détruits vers 450 °C. On effectue quatre mesures de thermoluminescence successives dans le domaine habituel de température sur un même échantillon. La première courbe est obtenue après avoir irradié faiblement l'échantillon, la deuxième en l'irradiant fortement et la troisième en le soumettant à une dose faible identique à la première. On constate que la thermoluminescence est plus intense dans ce dernier cas que dans le premier. Il suffit de porter l'échantillon à 450 °C pendant 30 mn pour rétablir la situation initiale.

C'est la raison pour laquelle après chaque expérience de thermoluminescence les échantillons sont maintenus à 450 °C pendant 30 mn.

IX. — DÉTERMINATION DE LA PROFONDEUR DES PIÈGES

IX.1. Méthode

Les premières tentatives pour déterminer la profondeur des pièges dans une substance thermoluminescente aboutirent à la formule de URBACH (10), (11) remarquable par sa simplicité, elle se réduit à :

$$E = \frac{T}{500}$$

où

T = température du maximum de thermoluminescence en °K,

E = profondeur des pièges exprimée en eV.

En fait cette formule donne un ordre de grandeur ; il existe cependant des cas où les valeurs obtenues sont en accord satisfaisant avec les résultats des méthodes plus élaborées.

RANDALL et WILKINS (9) recherchent à l'aide de la formule (2) du chapitre précédent une représentation graphique de I en fonction de T et ajustent E pour faire concorder la courbe théorique et la courbe expérimentale. La détermination préalable de s est pénible.

BOHUN (12), BOOTH (13) et PARFIANOVITCH (14) ont proposé une méthode qui permet de s'affranchir de l'obligation de déterminer le facteur s . Il faut connaître les températures des maximums pour deux vitesses de chauffe différentes et l'on peut déduire E . Un inconvénient résulte du fait que la position des pics de thermoluminescence varie peu avec la vitesse de chauffe, ce qui fait que l'erreur peut atteindre 20 à 30 % sur la valeur de E (15).

La formule qui permet d'obtenir E s'établit rapidement. En un maximum de la courbe de thermoluminescence on a $dI/dT = 0$ c'est-à-dire d'après (2) $d^2n/dT^2 = 0$ et compte tenu de (1) on peut écrire :

$$\frac{d^2n}{dT^2} = -\frac{s}{v} \left(\frac{dn}{dT} + \frac{En}{KT^2} \right) \exp - \frac{E}{KT}$$

Cette expression s'annule quand :

$$\frac{dn}{dT} = -\frac{En}{KT^2},$$

$$\frac{ns}{v} \exp - \frac{E}{KT} = \frac{En}{KT^2},$$

$$\exp - \frac{E}{KT} = \frac{vE}{sKT^2}$$

Si T_1 et T_2 sont les températures des maximums pour les vitesses de chauffe v_1 et v_2 on a un système de deux équations :

$$\exp - \frac{E}{KT_1} = \frac{v_1 E}{sKT_1^2},$$

$$\exp - \frac{E}{KT_2} = \frac{v_2 E}{sKT_2^2}.$$

En éliminant s entre ces équations, on obtient :

$$\exp \frac{E}{K} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \frac{v_1}{v_2} \times \frac{T_2^2}{T_1^2}. \quad (3)$$

Nous avons utilisé cette méthode ainsi que celle utilisée par HILL et SCHWED (16). L'échantillon dont on étudie la thermoluminescence est soumis à un échauffement en dents de scie dont l'amplitude est croissante. Cette amplitude est telle que pendant sa période on ne vide qu'une petite proportion des pièges; à ce moment c'est le facteur $\exp -(E/KT)$ qui détermine la loi de variation de I en fonction de T . En représentant $\lg I$ en fonction de $1/T$ on doit avoir une droite dont la pente permet de déduire E . Cette droite s'incurve dès que l'on atteint une amplitude de dent de scie trop grande pour que l'approximation demeure valable.

IX.2. Résultats

IX.2.1. Méthode des deux vitesses de chauffe.

Pour obtenir une bonne précision il faut théoriquement utiliser deux vitesses de chauffe aussi différentes que possible; sur le plan expérimental cela pose divers problèmes. Si l'on s'oriente dans le sens des vitesses de chauffe élevées on risque des écarts de température importants entre la température réelle de l'échantillon et celle que donne le thermocouple; en outre le maintien d'une vitesse de chauffe constante dans ces conditions est problématique. Si, inversement, la vitesse de chauffe est très faible, on obtient une courbe avec des maximums très aplatis et on définit mal la température du maximum. Dans nos expériences nous avons pris pour l'une des vitesses de chauffe la vitesse habituelle de $0,28^\circ\text{C/s}$; l'autre vitesse a été prise égale à $0,04^\circ\text{C/s}$.

Sur un verre de silice dopée avec Al et qui ne présente qu'un seul pic de thermoluminescence, le décalage de ce pic permet de calculer une profondeur de pièges de $0,9\text{ eV}$. Quand le verre a subi un traitement thermique on trouve $0,85\text{ eV}$ pour le premier pic et $2,25\text{ eV}$ pour le pic à la température la plus élevée. On trouve ainsi que, pour l'échantillon traité, la profondeur des pièges qui correspondent au premier pic est plus faible que dans le cas de l'échantillon non traité. Le sens dans lequel cet écart a lieu est surprenant mais il entre dans les marges d'erreur de la méthode.

IX.2.2. Méthode par le chauffage en dents de scie.

Les mesures sont effectuées avec une sensibilité qui peut atteindre trente fois la sensibilité normalement utilisée pour enregistrer la courbe de thermoluminescence. Le chauffage est interrompu à l'instant où l'intensité de la thermoluminescence atteint la valeur pour laquelle l'appareil de mesure donne sa déviation totale. La sensibilité étant élevée, cette intensité est faible, et cela correspond au vidage d'une faible fraction des pièges, ce qui permet de considérer que l'intensité de la thermoluminescence varie comme $\exp -(E/KT)$. Une fois que l'on est revenu à la température ambiante, on répète l'expérience, et ainsi de suite jusqu'à ce que l'on atteigne la température la plus élevée. La figure 13 représente le logarithme du signal du photomultiplicateur en fonction de $1/T$ pour une silice dopée avec Al qui n'a subi aucun traitement après sa préparation. On constate qu'à température élevée la loi de variation de la thermoluminescence cesse rapidement d'être représentée par la fonction $\exp -(E/KT)$. Cela était prévisible car bien que le nombre de pièges que l'on vide soit faible, ils représentent quand même une proportion importante des pièges encore pleins. Les pentes des tronçons de droite obtenus permettent d'adopter la valeur $1,1\text{ eV}$ pour la profondeur des pièges.

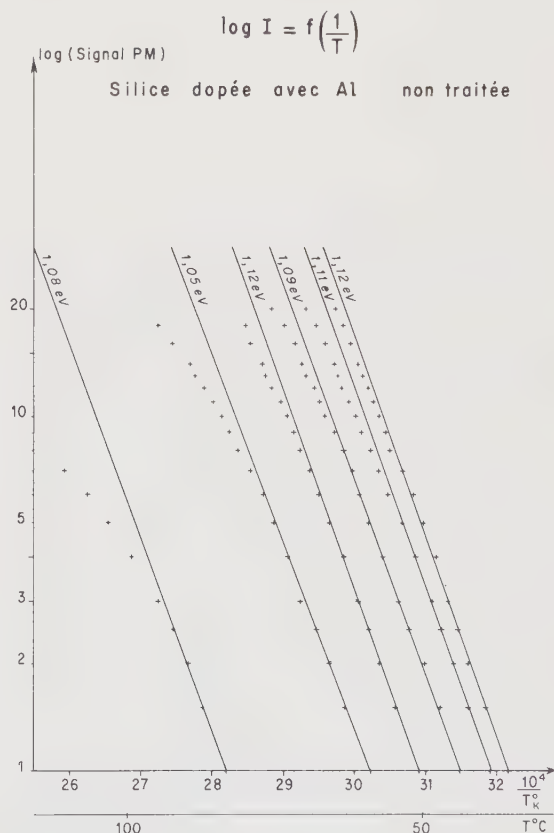


FIG. 13.

$$\log I = f\left(\frac{1}{T}\right)$$

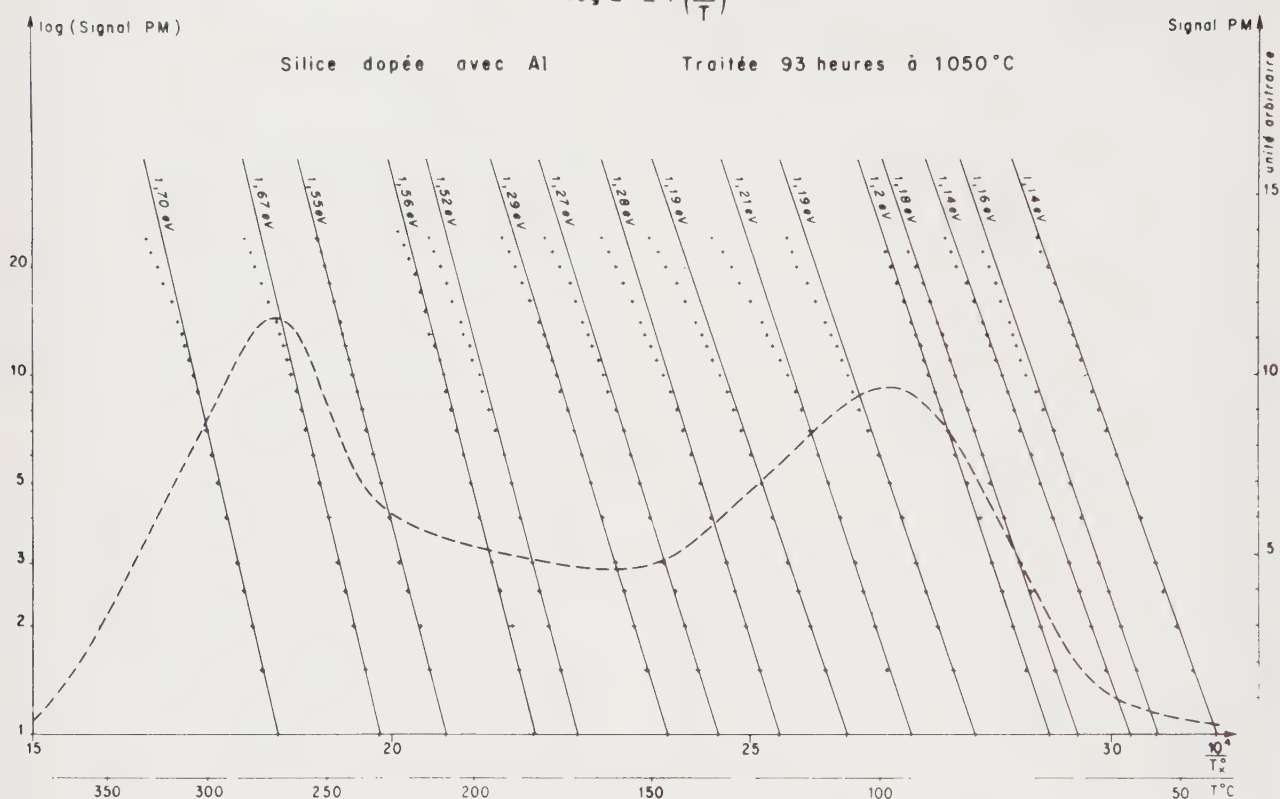


FIG. 14.

Dans le cas des échantillons traités (fig. 14) de façon à présenter le pic de thermoluminescence à 250 °C, on trouve une distribution de pièges dont la profondeur va de 1,1 à 1,7 eV ; en fait, on peut considérer qu'il existe des groupes vers 1,1, 1,5 et 1,7 eV. Dans les courbes de thermoluminescence, le groupe à 1,5 eV n'est pas mis en évidence par un pic : il est noyé dans la fin du premier pic et le début du dernier. On peut cependant déceler sa présence sous forme d'un épaulement dans les courbes de thermoluminescence obtenues aux premiers stades du traitement et aussi dans les courbes obtenues par excitation avec des radiations ultraviolettes.

Si l'on compare les profondeurs données par chacune de ces deux méthodes, on constate que, pour les échantillons non traités, il existe un écart de 0,2 eV qui reste dans les marges de l'erreur due à l'imprécision de la méthode des deux vitesses de chauffe ; avec les échantillons traités, les écarts sont plus importants, les mesures ont été répétées et ils demeurent du même ordre. Leur origine est peut-être plus profonde. Dans la méthode du chauffage en dents de scie, que l'on désigne aussi sous le nom de méthode de la montée initiale, on ne fait pas d'hypothèse sur la cinétique de la réaction entre porteurs et centres de recombinaison puisqu'on ne considère

que le facteur en $\exp -(E/KT)$; par contre, la formule que nous avons utilisée dans la méthode des deux vitesses de chauffe a été établie dans l'hypothèse implicite d'un mécanisme monomoléculaire ; en outre, les échantillons traités donnent une courbe de thermoluminescence qui présente une structure plus complexe que la courbe des échantillons non traités, et les deux températures que l'on mesure pour le même pic à deux vitesses de chauffe différentes ne sont peut-être pas les températures que l'on doit utiliser dans la formule (3) ; cette dernière objection serait sans fondement si la thermoluminescence passait par une intensité nulle entre chaque pic, ce qui n'est visiblement pas le cas ici.

X. — CONCLUSION

Les expériences décrites dans ce chapitre établissent que le verre de silice dopé avec Al présente de la thermoluminescence après irradiation X alors que le phénomène n'est pas observable dans le verre pur. Cette thermoluminescence fait intervenir des pièges dont les plus profonds sont à 1,1 eV. Des traitements convenables

THERMOLUMINESCENCE DE LA SILICE VITREUSE DOPÉE

modifient fortement les caractéristiques de la thermoluminescence ; des pièges plus profonds sont créés à 1,5 et 1,7 eV. En outre, les verres ainsi traités donnent de la thermoluminescence après irradiation avec une lampe à vapeur de mercure. Ces premiers éléments ne permettent pas d'avancer d'hypothèse sur le mécanisme du phénomène.

En ce qui concerne la possibilité d'obtenir une thermoluminescence après irradiation avec des ultraviolets, on peut se demander si le traitement a pour conséquence une amélioration du rendement des processus d'excita-

tion et de restitution ou bien la création de nouveaux centres. Il y a lieu d'écarter la première hypothèse car la dose de rayons X qui permet d'obtenir, avec un échantillon traité, une thermoluminescence d'intensité équivalente à celle obtenue par irradiation ultraviolette, donne aussi une thermoluminescence aisément mesurable avec un échantillon non traité. Il reste l'hypothèse suivant laquelle de nouveaux centres auraient été créés. Les résultats des expériences décrites au chapitre suivant apporteront des éléments en faveur de cette proposition.

CHAPITRE III

Spectre de la lumière émise pendant la thermoluminescence et caractéristiques spectrales de la photoluminescence

Les courbes de thermoluminescence fournissent des renseignements sur les pièges ; mais, par contre, elles ne font que révéler la présence de centres de recombinaison. Pour caractériser ces derniers, il est nécessaire d'analyser la lumière de thermoluminescence.

Si l'on peut mettre en évidence une photoluminescence comportant des bandes d'émission communes avec la thermoluminescence, il sera possible de disposer de données concernant l'excitation ou même l'ionisation des centres, ce qui permettra de mieux préciser les positions des niveaux d'énergie dans les schémas.

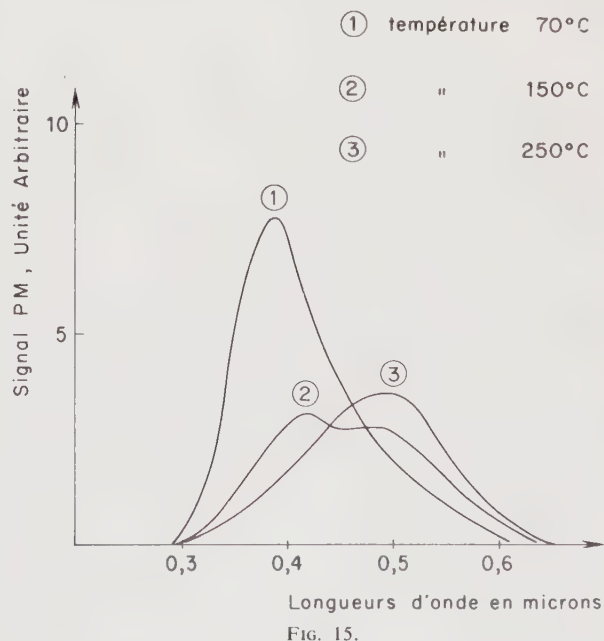
I. — MÉTHODE EXPÉRIMENTALE

Le montage destiné à l'étude du spectre de la lumière de thermoluminescence a déjà été décrit. Pour étudier les caractéristiques spectrales de la photoluminescence on lui adjoint un deuxième monochromateur destiné à éclairer les échantillons. C'est un modèle de BAUSCH et LOMB à réseau, dont la caractéristique essentielle est une bonne luminosité. On lui a adapté un potentiomètre de précision dont les deux extrémités d'axe sont accessibles ; l'une est solidaire du tambour qui commande le réseau et l'autre reçoit le mouvement d'un moteur à deux sens de rotation à vitesse variable. Il est ainsi possible de balayer automatiquement le spectre et d'avoir, par l'intermédiaire du potentiomètre, une tension qui définit la position du réseau. La source lumineuse est constituée par une lampe au xénon haute pression de 450 W, refroidie par air. Les échantillons utilisés sont les mêmes qu'en thermoluminescence ; leur face plane reçoit la radiation excitatrice et on mesure l'émission à la sortie d'une arête dans une direction perpendiculaire à l'excitation. La voie des ordonnées d'un enregistreur XY reçoit un signal électrique proportionnel au courant d'anode du photomultiplicateur disposé à la sortie du monochromateur analyseur, et la voie des abscisses un signal proportionnel à la rotation du tambour d'entraînement des longueurs d'ondes. Pour étudier l'excitation, le monochromateur analyseur est calé sur une longueur d'onde qui correspond à un maximum d'émission de la substance luminescente et la voie des abscisses de l'enregistreur XY reçoit cette fois-ci un signal proportionnel à la rotation du tambour du monochromateur d'excitation.

II. — SPECTRE DE LA THERMOLUMINESCENCE

La composition de la lumière de thermoluminescence d'une silice dopée avec Al et irradiée aux rayons X demeure pratiquement constante tout au long de l'expérience. Le spectre comporte une bande à $0,39\mu$. La situation est plus complexe dans le cas des échantillons traités ; on a vu que la courbe de thermoluminescence met en évidence des pièges plus profonds. La lumière émise comporte deux bandes, l'une à $0,39\mu$, qui n'est autre que la bande précédente, et l'autre à $0,5\mu$, qui résulte du traitement ; en outre l'énergie ne se répartit pas de la même façon entre ces deux bandes du début à la fin de l'expérience. L'intensité relative de la bande à $0,5\mu$ croît à mesure que la température s'élève et on ne mesure plus qu'elle à 250°C (fig. 15). A température moins élevée cette bande est d'autant plus marquée que le verre a été préalablement soumis à un traitement plus poussé.

Ces derniers résultats montrent que le rayonnement X ionise indistinctement plusieurs types de centres. On peut



cependant obtenir une action sélective par irradiation ultraviolette avec une lampe à vapeur de mercure ; le spectre de thermoluminescence obtenu dans ces conditions ne comporte que la bande à $0,5\ \mu$. Les études de photoluminescence permettront de caractériser encore mieux les centres correspondants.

III. — PROPRIÉTÉS PHOTOLUMINESCENTES

La silice vitreuse dopée avec Al présente après traitement une fluorescence vert bleuté. Le phénomène a été

mis en évidence visuellement en éclairant les échantillons avec une lampe à vapeur de mercure basse pression munie d'un filtre qui atténue fortement les radiations visibles.

Les caractéristiques d'excitation et d'émission de cette photoluminescence sont décrites par les courbes de la figure 16. L'une est obtenue avec le monochromateur analyseur réglé sur la longueur d'onde fixe de $0,5\ \mu$, et l'autre en éclairant l'échantillon avec une radiation ultraviolette de $0,26\ \mu$.

La courbe d'excitation de la figure 16 comporte un maximum vers $0,26\ \mu$ et une remontée à partir de $0,215\ \mu$ dans le sens des longueurs d'onde décroissantes.

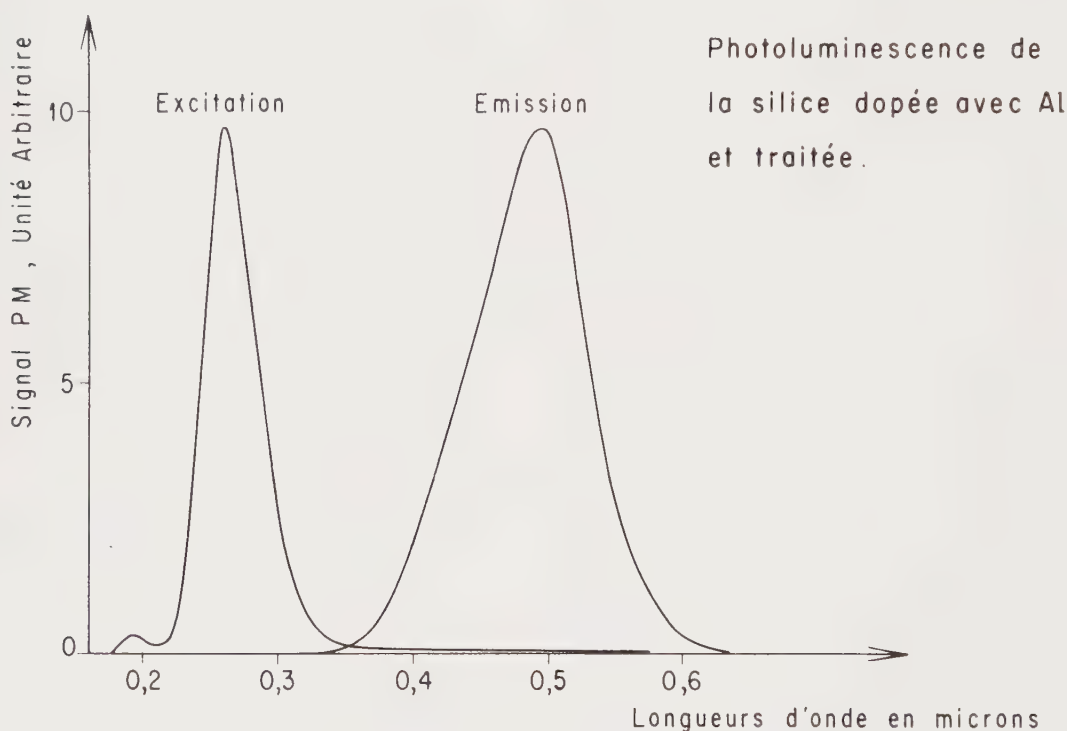


FIG. 16.

Etant donné que cette courbe n'est pas ramenée à une énergie d'excitation constante, le faible maximum que l'on observe dans le domaine des longueurs d'ondes inférieures à $0,2\ \mu$ n'est pas réel. Il résulte de deux effets qui varient en sens contraire : d'une part, les radiations excitent la photoluminescence avec un rendement qui s'améliore mais, d'autre part, l'énergie fournie par la lampe à xénon tend rapidement vers zéro. En émission nous trouvons une bande à $0,5\ \mu$: c'est celle qui a déjà été mise en évidence dans la lumière de thermoluminescence. Le centre correspondant peut donc être excité sans être ionisé avec la radiation à $0,26\ \mu$

(4,75 eV) ; la remontée à $0,215\ \mu$ (5,76 eV) coïncide avec le seuil d'énergie de la radiation qui permet d'obtenir la thermoluminescence ; il s'agit du domaine d'énergie où se produit l'ionisation du centre.

Ces résultats sont en accord avec ceux de la thermoluminescence et les complètent ; ils permettent en particulier de mieux caractériser les centres qui donnent l'émission à $0,5\ \mu$. Ils indiquent aussi que, lors de la thermoluminescence, la recombinaison qui aboutit à ce centre n'intervient pas directement : on passe par un niveau excité de celui-ci.

IV. — DISCUSSION

Il est à présent prouvé que les traitements agissent non seulement sur les pièges mais aussi sur les centres de recombinaison.

Les renseignements qui concernent les centres créés par le traitement thermique sont plus nombreux que ceux relatifs aux centres qui existaient avant traitement.

Cela résulte du fait que nous avons été en mesure d'obtenir par irradiation ultraviolette une photoluminescence avec les uns et non avec les autres. Les résultats expérimentaux concernant les centres à $0,5 \mu$ qui ont été créés peuvent se représenter avec le modèle de PRENER et WILLIAMS (17) (fig. 17 a). Quand on éclaire avec l'ultraviolet autour de $0,26 \mu$ les transitions sont celles de la figure 17 b (nous n'avons pas voulu écarter *a priori* l'éventualité d'une transition de recombinaison passant par un niveau intermédiaire que nous avons représenté

Bande de conduction

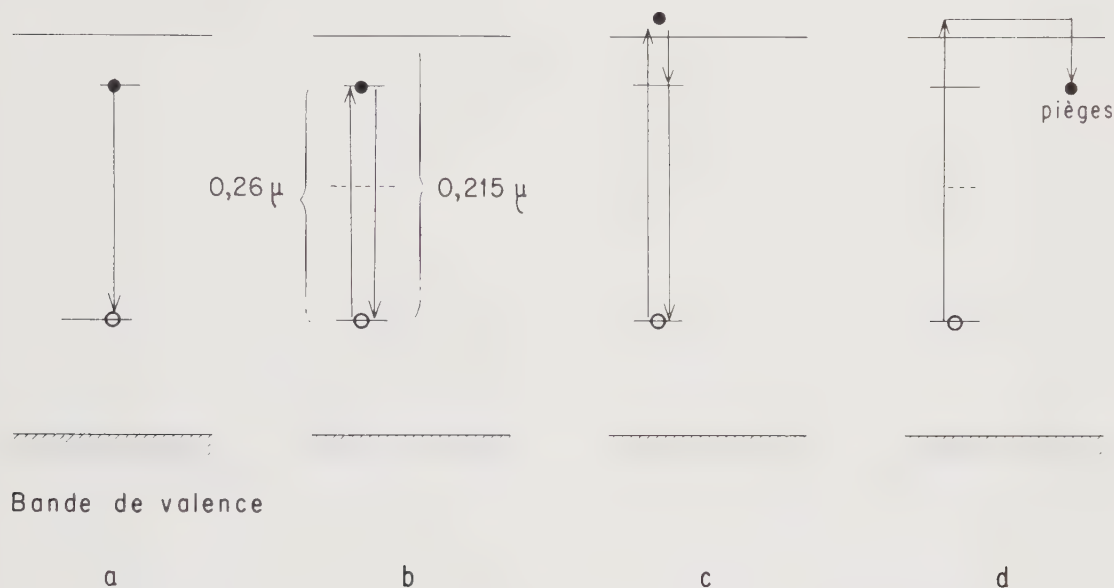


FIG. 17.

en pointillé). Les radiations de longueur d'onde inférieure à $0,215 \mu$, c'est-à-dire d'énergie supérieure à $5,76 \text{ eV}$ excitent à la fois les mécanismes des figures 17 c et 17 d ; le cas c correspond à la remontée observée dans le spectre d'excitation et d au remplissage des pièges dont le vidage ultérieur, activé par une élévation de température, donne la thermoluminescence.

A la lumière de ces résultats il est possible de se faire aussi une opinion sur la façon dont s'effectue le remplissage des pièges, suivant que l'on utilise des radiations

ultraviolettes ou X et aussi suivant qu'il s'agit d'échantillons traités ou non. Avec les rayons X les atomes du réseau sont concernés dans leur ensemble et la création d'un trou au niveau d'un centre de recombinaison peut aussi bien résulter de l'ionisation du centre par l'énergie qu'il reçoit, que de la migration d'un trou créé dans la bande de valence (mécanisme de RIEHL (18)). Les ultraviolets utilisés ont une énergie inférieure à la largeur de la bande interdite ; par conséquent, pour eux, cette deuxième possibilité est à écarter.

CHAPITRE IV

Spectre d'absorption et vidage optique des centres créés par l'irradiation X

Dans la nature le quartz représente la variété de silice la plus répandue. Soumis à l'action de radiations ionisantes ou au bombardement avec des particules atomiques il se colore ; outre les bandes d'absorption correspondantes situées dans le visible, d'autres sont mises en évidence dans l'ultraviolet. Les nombreuses publications sur la question laissent apparaître de légères variations dans leur position et surtout des différences en intensité relative.

Le verre de silice obtenu par fusion de quartz a un comportement qui permet de penser que les centres responsables de l'absorption optique dans la forme cristalline se retrouvent dans le verre, mais déformés, entraînant un élargissement des bandes ; quand elles sont déjà mal résolues dans le quartz, elles se confondent en une bande unique dans la silice vitreuse.

Certaines des bandes qui apparaissent après irradiation sont associées à des défauts de structure alors que d'autres résultent de la présence d'impuretés. Dans ce dernier cas on a constaté que l'absorption peut même intervenir, sans que le verre ait été préalablement irradié, ainsi par exemple l'absorption à $0,242\ \mu$ que présentent souvent les verres de silice est due à l'impureté germanium sous forme réduite. Parmi les bandes qui sont présentes après irradiation, celles situées respectivement à $0,22\ \mu$ et à $0,55\ \mu$ ont fait l'objet de multiples investigations. La première résulte de la capture d'électrons dans des lacunes d'oxygène (19). Il se confirme cependant que sa structure est complexe, ce qui explique que tous les auteurs ne la situent pas au même endroit, les valeurs extrêmes sont $0,22\ \mu$ et $0,210\ \mu$. L'absorption dans le visible est due à l'impureté aluminium qui se substitue à un silicium, ce centre piège un trou sous l'effet de l'irradiation. Nous reviendrons par la suite

d'une façon plus précise sur ces centres. Une bande que l'on trouve aussi souvent que les précédentes se situe à $0,3\ \mu$, certains l'attribuent à un trou capturé par un oxygène.

I. — EFFET DE L'IRRADIATION SUR LE SPECTRE D'ABSORPTION DE LA SILICE

Le domaine spectral étudié comprend l'ultraviolet à partir de $0,2\ \mu$ et le visible. Ces mesures sont effectuées sur les mêmes lamelles qu'en thermoluminescence à l'aide d'un spectrophotomètre automatique à double faisceau. Il s'agit d'un modèle CF4 Optica. Le monochromateur comporte deux réseaux, ils permettent de couvrir le domaine spectral qui s'étend de $0,18\ \mu$ à $4\ \mu$. Une lampe à hydrogène constitue la source lumineuse jusqu'au bleu ; on lui substitue ensuite une lampe à filament de tungstène. La détection dans l'ultraviolet et le visible est assurée par un photomultiplicateur, et dans l'infrarouge par une cellule au sulfure de plomb. La lumière traverse alternativement l'échantillon et une épaisseur équivalente d'air grâce à un système de miroirs tournants. Le rapport des signaux est fait électronique-ment, il est enregistré pendant que se déroule le spectre.

L'élément qui a déterminé le choix de cet appareil est son faible taux de lumière parasite dans l'ultraviolet comparativement aux appareils à prisme de la même catégorie.

Les verres, qu'ils soient dopés ou non avec Al, possèdent avant irradiation des spectres d'absorption similaires. Ils se caractérisent par une bonne transmission dans l'ultraviolet et le visible. Quand on les soumet à

une irradiation X, au cours de laquelle ils reçoivent une dose de l'ordre de 5×10^5 R, on n'observe pas de changement dans les spectres des verres sans Al, par contre ceux obtenus dans les mêmes conditions, avec des échantillons dopés, présentent trois bandes, deux d'entre elles sont situées dans l'ultraviolet à $0,22 \mu$ et $0,3 \mu$, la troisième à $0,55 \mu$ correspond à une coloration visible.

L'influence des traitements sur les propriétés de photoluminescence et de thermoluminescence a déjà été mise en évidence précédemment. Les courbes de la figure 18 montrent que ces traitements agissent aussi

C'est sur des échantillons fortement traités qu'elle a pu être repérée avec certitude. Ces résultats montrent que l'étude de la photoluminescence révèle la présence de centres que la spectroscopie d'absorption ne détecte qu'avec difficulté ou même ne détecte pas du tout.

Divers travaux rapportent l'apparition dans le verre non dopé de la bande à $0,22 \mu$ après irradiation (20) (21). Sans mettre nullement en cause la pureté des échantillons utilisés dans ces expériences, il faut remarquer qu'il s'agit soit d'expériences à basse température soit d'expériences effectuées avec des radiations plus énergétiques, telles que par exemple les rayons γ du cobalt 60 à des doses de 10^7 R ou des neutrons et il est vraisemblable que l'on crée des défauts de déplacement ce qui est en accord avec l'hypothèse qui associe la bande à $0,22 \mu$ à des centres constitués par des électrons piégés dans des lacunes d'oxygène (19).

Traitement à l'air

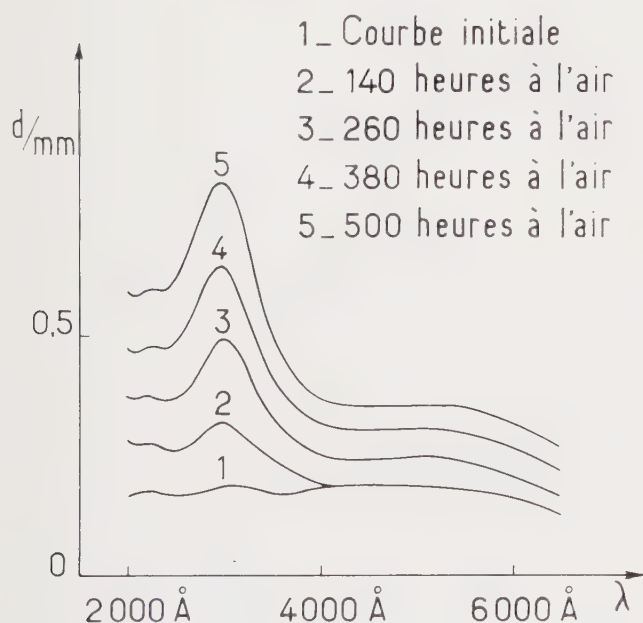


FIG. 18.

sur les bandes d'absorption qui viennent d'être décrites ; on constate un accroissement général de densité optique, l'effet est particulièrement sensible sur la bande à $0,3 \mu$. Cependant on n'observe pas l'apparition de nouvelles bandes alors que la thermoluminescence qui met en évidence de nouveaux centres tant pour le piégeage que pour la recombinaison se montre plus riche en informations. Par ailleurs, les irradiations ultraviolettes qui permettent d'obtenir avec les échantillons traités une thermoluminescence facilement mesurable ne modifient pas la courbe de transmission.

I.1. Remarques

Au chapitre précédent, lors de l'étude de la photoluminescence, nous avons mis en évidence dans le spectre d'excitation une bande à $0,26 \mu$. Nous avons cherché à détecter sa présence sur le spectre d'absorption.

II. — BLANCHIMENT OPTIQUE

Quand on éclaire un solide avec une lumière dont la longueur d'onde correspond à une bande d'absorption on peut dans certains cas atténuer cette dernière et même parvenir à la faire disparaître. Nous avons recherché d'une part si une telle action était possible sur les bandes d'absorption présentées par le verre de silice dopé irradié aux rayons X et d'autre part comment se trouve modifiée dans ces conditions la courbe de thermoluminescence.

Une première série d'expériences a permis de montrer que la bande à $0,3 \mu$ pouvait être blanchie par les radiations de cette longueur d'onde (fig. 19) mais non les bandes à $0,22 \mu$ et à $0,55 \mu$, avec les radiations corres-

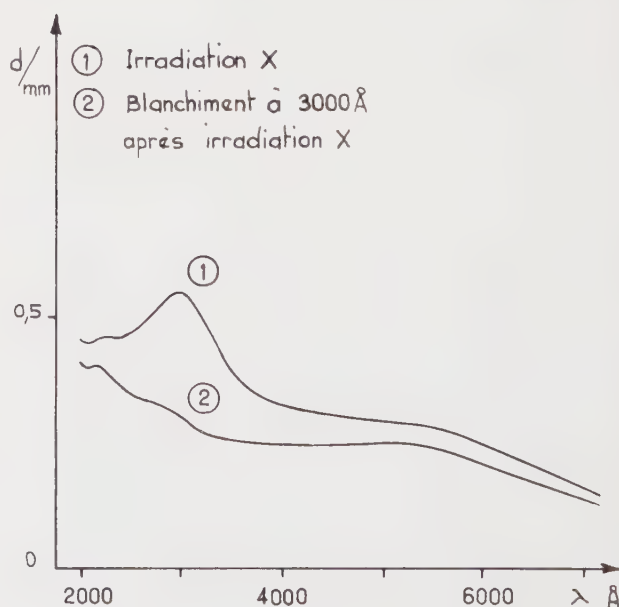


FIG. 19.

THERMOLUMINESCENCE DE LA SILICE VITREUSE DOPÉE

pondantes ; cependant le résultat concernant la bande à $0,22 \mu$ n'était pas certain en raison du peu d'énergie délivrée par le monochromateur à $0,22 \mu$ (22). C'est dans une deuxième série d'expériences, avec un monochromateur plus lumineux que le blanchiment de la bande à $0,22 \mu$ a été obtenu par les radiations de cette longueur d'onde.

En ce qui concerne la thermoluminescence, on constate que l'éclairement des échantillons avec de l'ultraviolet à $0,22 \mu$ ou $0,3 \mu$ après l'irradiation X entraîne d'une part une réduction de l'intensité de la thermoluminescence à toutes les températures et d'autre part une modification de la forme de la courbe de thermoluminescence. Les expériences ont été effectuées en utilisant des échantillons traités et non traités, les figures 20 et 21 permettent de constater que cette déformation dépend de la longueur d'onde de la lumière utilisée pour le blanchiment. Dans le cas des échantillons n'ayant pas subi de traitement thermique, les radiations à $0,3 \mu$ atténuent plus fortement la thermoluminescence aux températures les moins élevées alors que c'est l'inverse qui se produit avec les radiations à $0,22 \mu$. Pour des

échantillons traités, on constate que le blanchiment par l'ultraviolet de $0,3 \mu$ atténue plus fortement le premier pic de thermoluminescence que celui à la température la plus élevée ; avec les radiations de $0,22 \mu$ l'atténuation du premier pic est toujours plus importante que celle du deuxième, mais dans des proportions moindres qu'avec le rayonnement à $0,3 \mu$.

Ces expériences démontrent que les radiations qui blanchissent les bandes d'absorption à $0,22$ et à $0,3 \mu$ ont aussi une action sur la thermoluminescence, il n'est cependant pas possible de déterminer à ce stade si cela résulte d'une action aboutissant aux porteurs piégés que l'on active thermiquement pendant la thermoluminescence ou bien s'il s'agit d'une action indirecte sur les porteurs de signe opposé. Pour mieux préciser ce point nous nous placerons dans l'hypothèse où la thermoluminescence résulte d'électrons libérés de leurs pièges, le blanchiment optique peut résulter soit du vidage direct de ces pièges soit indirectement de la recombinaison des électrons piégés avec des trous créés optiquement dans la bande pleine et s'y déplaçant. Les expériences de stimulation optique peuvent apporter des éclaircissements à ce sujet.

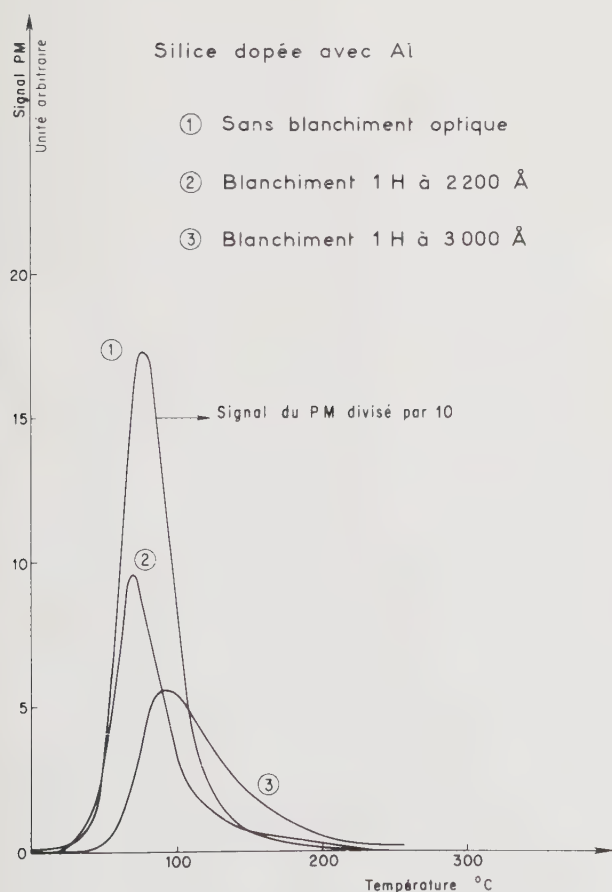


FIG. 20.

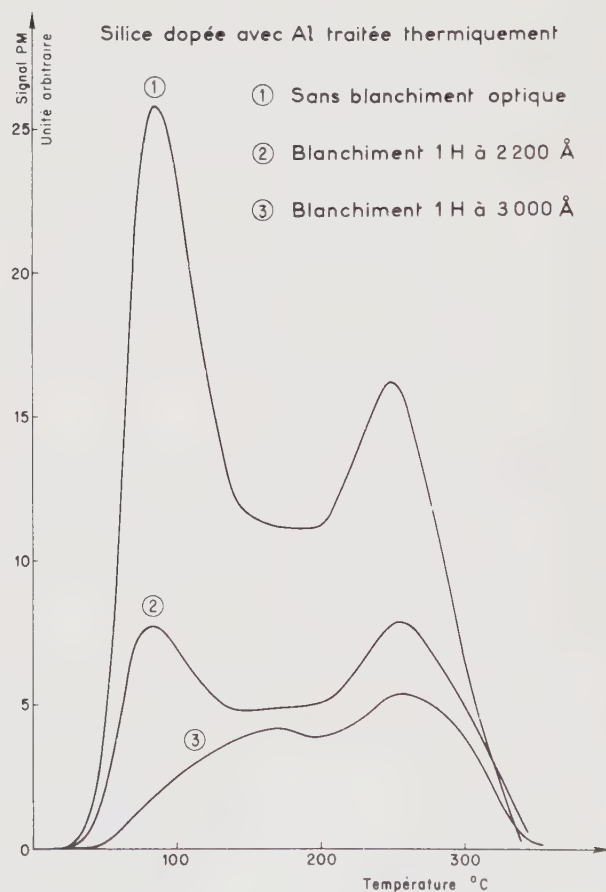


FIG. 21.

III. — STIMULATION OPTIQUE

Le phénomène de thermoluminescence résulte de l'activation thermique de porteurs, trous ou électrons. Dans certains cas la transition correspondante peut être obtenue optiquement, la substance thermoluminescente émet alors quand on l'éclaire avec une radiation convenable la même lumière qu'au cours du chauffage. Il y a lieu de préciser que la stimulation optique peut s'avérer impossible sur certaines substances bien qu'elles soient thermoluminescentes ; ceci peut résulter d'un bouchage des centres de recombinaison par des porteurs issus de niveaux pleins, distincts des pièges.

La recherche d'un éventuel effet de stimulation optique a été effectuée à l'aide de l'installation décrite au chapitre III pour l'étude de la photoluminescence, on l'a complétée d'un système de caches réglables disposés à la sortie du monochromateur ce qui a permis de réduire fortement les effets indésirables de la lumière parasite. Une stimulation a été mise en évidence au cours d'expériences qui se sont révélées plus difficiles que leurs homologues en photoluminescence. Les difficultés résultent d'une part de la faible intensité de la lumière stimulée, d'autre part du fait que le spectre de cette dernière et celui des radiations stimulantes se chevauchent, accentuant le problème posé par la lumière parasite ; enfin, étant donné que le phénomène étudié évolue au cours du temps, on ne peut choisir à volonté les constantes de temps des circuits associés au photomultiplicateur. Cette évolution présente cependant un avantage car elle se traduit par un déclin de la lumière stimulée et l'on peut par conséquent faire plus nettement la discrimination avec un effet causé par la lumière parasite ou par une photoluminescence (ce qui serait le cas avec les échantillons traités) car dans ces deux cas les mesures présentent un caractère stationnaire.

L'effet de stimulation a été étudié en effectuant deux sortes d'expériences : les unes consistent à stimuler avec une radiation fixe et à analyser le spectre de la lumière émise, les autres à éclairer l'échantillon avec des radiations de longueurs décroissantes et à représenter en fonction de celles-ci l'intensité de la lumière émise à une longueur d'onde qui correspond à un maximum du spectre d'émission.

L'émission par stimulation a été obtenue en éclairant les échantillons avec des radiations allant de l'ultraviolet au visible, les plus efficaces se situent dans l'ultraviolet à $0,3 \mu$. Le spectre de la lumière émise semblable à celui de la thermoluminescence permet d'affirmer que l'on stimule optiquement des transitions de recombinaisons identiques à celles obtenues thermiquement, ce résultat est important car comme nous l'avons montré au paragraphe précédent, un autre mécanisme permet d'aboutir à une recombinaison de porteurs de signe

opposé, en activant les uns optiquement et les autres thermiquement.

Ayant ainsi prouvé qu'il est possible de libérer optiquement les porteurs de leurs pièges, il est nécessaire de connaître le seuil d'énergie des radiations qui offrent cette possibilité, c'est-à-dire la lumière qui possède la plus grande longueur d'onde possible et qui peut provoquer l'effet de stimulation. On trouve que ce seuil se situe vers $0,5 \mu$: c'est en ce point que la courbe qui représente l'intensité de la lumière émise en fonction de la longueur d'onde de la radiation stimulante quitte l'axe des abscisses, cette courbe présente un large maximum vers $0,3 \mu$, en accord avec les résultats qui montraient que l'effet de stimulation était le plus intense avec les radiations de cette longueur d'onde. Il y a lieu ici de faire le rapprochement avec le fait que c'est dans ces mêmes conditions que l'on blanchit la bande d'absorption à $0,3 \mu$ de la silice dopée avec Al et irradiée aux rayons X. Il convient aussi de noter que nous n'avons pu mettre en évidence dans le domaine de la bande à $0,22 \mu$ un autre maximum pour l'effet de stimulation. Nous verrons dans la discussion que plusieurs facteurs peuvent intervenir et entraîner cette absence.

IV. — DISCUSSION

Les verres de silice synthétiques dopés avec Al et la majeure partie des verres obtenus par fusion de quartz présentent après irradiation X des spectres d'absorption analogues. La bande à $0,22 \mu$ a été attribuée à des défauts constitués par des électrons piégés dans des lacunes d'oxygène (19). Dans notre cas on peut considérer que l'introduction de cations Al trivalents dans un réseau dont les cations sont des siliciums tétravalents induit des lacunes d'oxygène susceptibles de capturer après irradiation X des électrons. Il est établi que l'impureté aluminium dans le quartz naturel est responsable de la coloration de celui-ci sous l'action des radiations. Divers travaux (23), (24), (25) dans lesquels des méthodes optiques et des méthodes de résonance paramagnétique électronique ont été utilisées permettent de proposer un modèle dans lequel un aluminium se substitue à un silicium. Ce centre se présente sous la forme d'un ion Al dans un tétraèdre dont les sommets sont constitués par des oxygènes. L'irradiation X fait perdre un électron à ce centre, on peut également dire qu'un trou y a été piégé. La coloration résulte de transitions excitées par la lumière visible entre des niveaux associés au centre ainsi créé. Si à présent on aborde le cas du verre de silice constitué par un assemblage désordonné d'éléments tétraédriques n'ayant que des sommets en commun, on peut considérer que dans le verre dopé avec Al un certain nombre de ces tétraèdres au lieu d'être constitués par des siliciums entourés d'oxygènes sont constitués d'aluminium avec le même

environnement et que sous l'effet des radiations X on obtienne des centres très proches de ceux décrits plus haut pour le quartz. Les résultats relatifs aux blanchiments optiques s'expliquent à partir des modèles déjà présentés. Pour la bande à $0,22\ \mu$ l'atténuation résulte de la libération des électrons capturés dans les lacunes d'oxygène. L'éclairement avec les radiations dans le domaine de la bande visible s'est révélé sans effet, ce qui est en accord avec les résultats qui associent celle-ci à des transitions entre des niveaux liés au centre. En utilisant le schéma de niveaux du solide, on dira que dans le cas de la bande à $0,22\ \mu$ on excite optiquement une transition depuis un niveau plein situé dans la bande interdite jusqu'à la bande de conduction et que dans le cas de la coloration visible on excite une transition entre niveaux localisés dans la bande interdite. A l'aide de cette représentation on peut aborder le problème de la bande à $0,3\ \mu$; quand on l'attribue, comme nous l'avons signalé, à un trou capturé sur un oxygène, il faut admettre qu'il s'agit d'un oxygène associé à une impureté, qui dans notre cas serait l'aluminium (on n'a pas obtenu cette bande dans la silice synthétique sans dopage, pas plus que la coloration visible même par bombardement avec des neutrons). Il semble raisonnable d'admettre que cette absorption résulte d'une transition entre la dernière bande pleine (bande de valence) et un niveau du centre dans la bande interdite.

L'effet des blanchiments optiques sur la forme de la courbe de thermoluminescence et les expériences de stimulation optique démontrent que l'on peut obtenir

optiquement et thermiquement la libération des mêmes porteurs de leurs pièges. Le fait que l'on puisse dans ce cas précis activer optiquement et thermiquement un même mécanisme n'implique pas que les autres processus susceptibles d'être activés en même temps soient semblables aussi.

Nous avons vu que l'effet de stimulation passe par un maximum quand on éclaire dans la bande à $0,3\ \mu$ mais que l'on n'observe rien d'analogue pour la bande à $0,22\ \mu$. Or il a déjà été montré que d'une façon générale ces expériences soulèvent de nombreuses difficultés ; dans le domaine spectral de cette dernière bande, elles se trouvent accrues du fait que l'énergie fournie par le monochromateur de stimulation décroît rapidement avec la longueur d'onde et il est possible qu'un accroissement de l'effet de stimulation se trouve noyé dans le bruit de fond d'autant que les spectres d'absorption montrent que la densité de la bande à $0,22\ \mu$ est faible. Il n'est donc pas possible d'affirmer catégoriquement que l'effet est absent, tout ce que l'on peut dire c'est que s'il existe il est très faible et cela peut se comprendre dans la mesure où tous les centres de recombinaison ne sont pas identifiables aux centres de recombinaison radiative révélés par la thermoluminescence.

Ces résultats montrent que les informations fournies par les études d'émission (thermoluminescence, photoluminescence, stimulation) et les études d'absorption (densité optique, blanchiment, résonance paramagnétique) se complètent mutuellement.

Phénomènes électriques

Les processus électroniques susceptibles de se développer dans un solide irradié quand on le guérit relèvent de deux classes de mécanismes : ceux où les porteurs peuvent se déplacer dans le réseau jusqu'à ce qu'ils trouvent un centre de recombinaison et ceux où des transitions associées à un même centre interviennent. Dans la figure 1 les schémas *a* et *b* illustrent le premier cas et le schéma *c* correspond à la deuxième possibilité.

Il a été prouvé dans les chapitres précédents que le vidage des pièges pouvait être obtenu thermiquement ou optiquement. Le but des expériences qui seront décrites est de déterminer si la thermoluminescence et l'émission par stimulation optique sont accompagnées de variations de conductance.

I. — COURANTS STIMULÉS THERMIQUEMENT

I.1. Dispositif expérimental

I.1.1. Principe.

On détermine la conductance des échantillons en mesurant la différence de potentiel aux bornes d'une résistance de valeur élevée alimentée en série avec l'échantillon. Le principe de la méthode est simple mais la mise en œuvre est délicate car la silice est un très bon isolant. Les difficultés inhérentes aux mesures à haute impédance sont accrues du fait que l'on chauffe. Il s'ensuit que les isolants voient leurs performances se

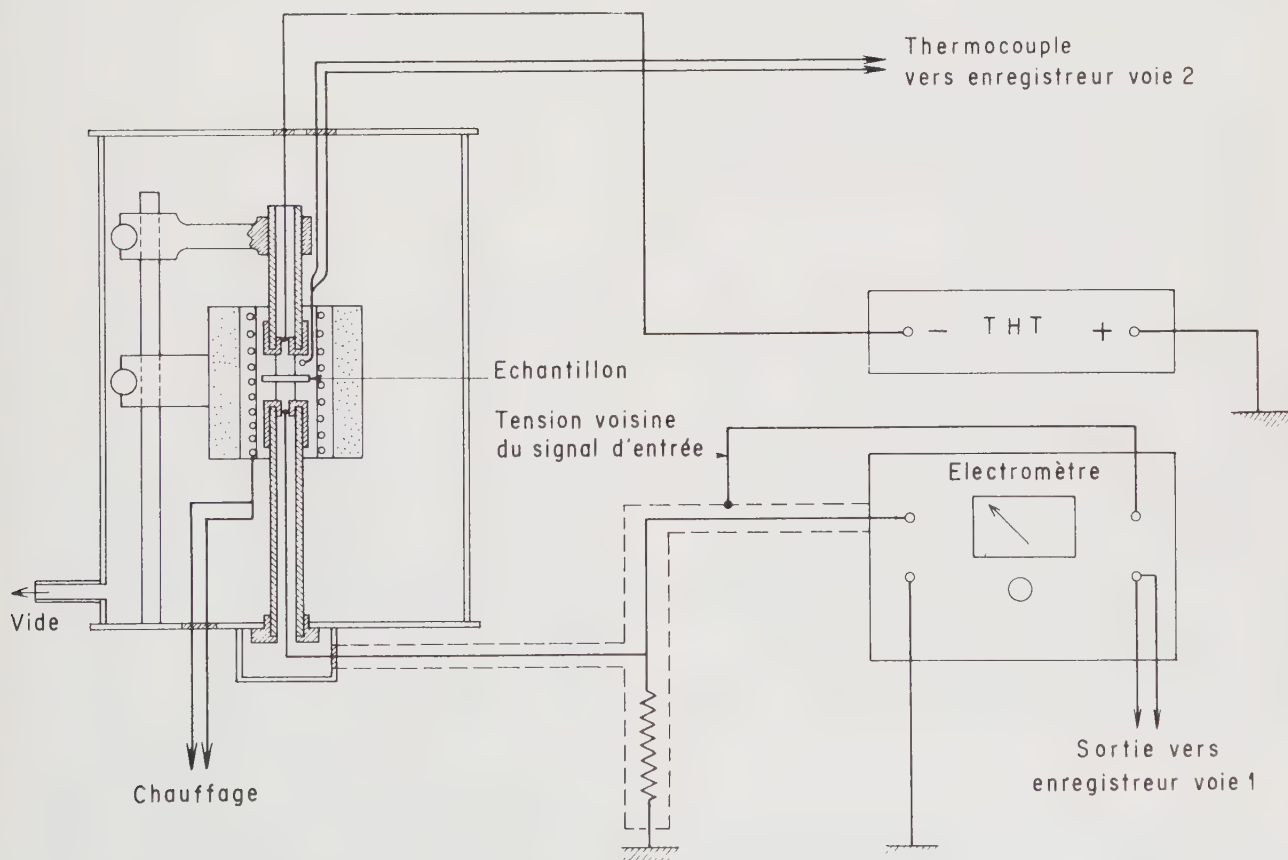


FIG. 22.

dégrader et que la proximité d'éléments chauffants accroît les couplages capacitifs parasites, ce qui est d'autant plus gênant que l'on peut véhiculer par l'alimentation du four nombre de signaux indésirables.

I.1.2. Réalisation

Les mesures sont effectuées sur des échantillons de 10 mm sur 15 mm, d'un millimètre d'épaisseur avec des électrodes circulaires de 8 mm de diamètre obtenues par évaporation d'aluminium sous vide.

La cellule de mesure que nous avons réalisée permet de travailler sous vide (10^{-4} mm de mercure) elle est représentée schématiquement sur la figure 22 en même temps que le circuit de mesure. Les supports d'électrode isolants sont en silice, celui qui est relié à l'électrode isolée est à la température ambiante au niveau où il doit assurer l'isolement. Tous les éléments conducteurs de la cellule sont isolés de la terre et portés à des potentiels bien définis. Le four est alimenté suivant un programme établi de façon à obtenir une montée en température dans les mêmes conditions qu'en thermoluminescence. L'opération est manuelle.

Le circuit extérieur comporte :

- La résistance de référence qui peut être choisie entre les trois valeurs 10^6 , 10^8 et $10^{10} \Omega$;

- La source de tension qui fournit 400 V, c'est une alimentation stabilisée de photomultiplicateur ;

- Un électromètre à condensateur vibrant E.I.L. destiné à mesurer la différence de potentiel aux bornes de la résistance. Ses caractéristiques ont déjà été en partie décrites, nous compléterons cette description en signalant la présence d'une borne pour circuit de garde qui donne un signal basse impédance, sensiblement égal au signal d'entrée.

Tous les éléments conducteurs de la cellule excepté les électrodes et la résistance du four sont reliés à la borne de circuit de garde de l'électromètre. Les courants de fuite se trouvent ainsi réduits de même que les effets capacitifs entre les blindages et les conducteurs reliés à l'entrée haute impédance.

Etant donné que la sensibilité maximum de l'électromètre est de 10 mV, pour la déviation totale de l'échelle, on établit immédiatement que cette indication correspond à une résistance d'échantillon de $4 \times 10^{14} \Omega$ quand la résistance de référence est de $10^{10} \Omega$ et la tension de 400 V. L'échelle de l'enregistreur a une longueur de 25 cm une déviation de 1 cm représente donc $10^{16} \Omega$.

La température au voisinage de l'échantillon et le signal de l'électromètre sont enregistrés sur un appareil à deux voies comme une thermoluminescence.

I.2. Résultats

L'étude de la conductivité électrique du verre montre que celle-ci croît très rapidement quand la température s'élève et qu'elle varie proportionnellement à la fonc-

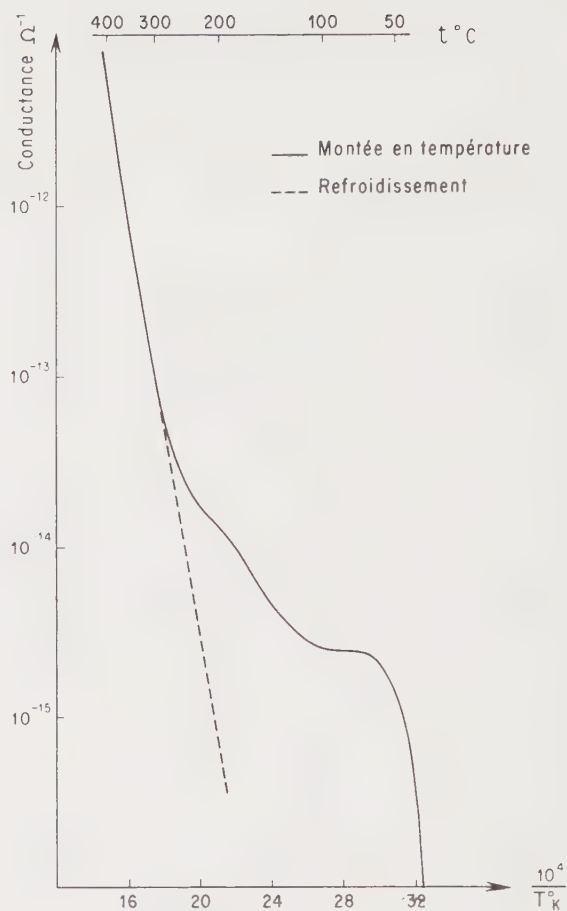


FIG. 23.

tion $\exp(A/T)$ dans laquelle T désigne la température absolue (26). Dans ces conditions la courbe représentative du logarithme de la conductance d'un échantillon de verre en fonction de l'inverse de sa température absolue est une droite. En utilisant ce type de représentation on obtient les courbes de la figure 23. L'une est relative à un échantillon de verre de silice dopé avec Al et irradié aux rayons X, l'autre concerne le même échantillon mais guéri. Dans ce cas la courbe obtenue est une droite en accord avec la propriété de la conductivité signalée plus haut. Avec l'échantillon irradié on met en évidence un net accroissement de conductance dans le domaine de température du premier pic de thermoluminescence.

Quand on répète ces expériences sur des échantillons traités de façon à ce qu'ils présentent une thermoluminescence à température plus élevée on ne met pas en évidence un accroissement de conductivité dans le domaine de température du pic de thermoluminescence correspondant, il est possible que ceci résulte d'une contribution ionique prédominante dans la conductivité à cette température ou encore d'une association étroite entre pièges profonds et centres de recombinaison.

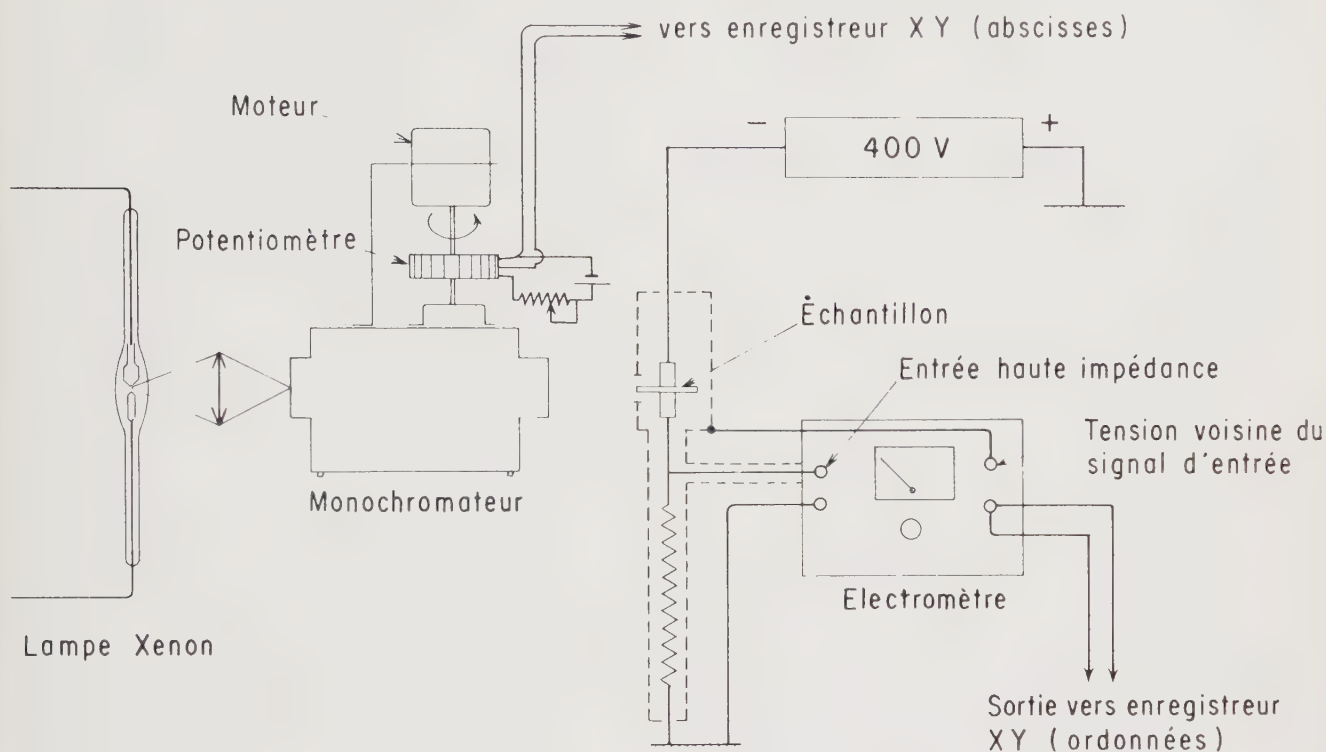
THERMOLUMINESCENCE DE LA SILICE VITREUSE DOPÉE

II. — PHOTOCONDUCTION

II.1. Appareillage

Le dispositif destiné à éclairer l'échantillon est celui qui a déjà été utilisé dans les expériences de photoluminescence. Les variations de conductivité sont mesurées

par la méthode qui vient d'être décrite pour l'étude des courants stimulés thermiquement, on utilise aussi les mêmes échantillons ; ils sont éclairés par la tranche. Seule la cellule de mesure diffère, elle est bien plus simple car elle ne comporte pas de dispositif de chauffage et les expériences ne se font pas sous vide, son rôle est de maintenir mécaniquement l'échantillon et d'assurer les liaisons électriques schématisées dans la *figure 24*.



Mesures de photoconduction

FIG. 24.

II.2. Résultats

Les échantillons de silice dopée avec Al et irradiés aux rayons X présentent une photoconduction quand on les éclaire, alors que dans les mêmes conditions d'éclairement les échantillons non irradiés au préalable ne présentent pas le phénomène. L'effet est le plus intense dans l'ultraviolet autour de $0,3 \mu$. Ce comportement est analogue à celui de l'émission lumineuse obtenue par stimulation optique. L'analogie ne s'arrête pas là, si on maintient invariables les conditions d'éclairement la photoconduction décroît et finit par ne plus être mesurable.

Ces mesures ont été répétées sur des échantillons traités : avant irradiation X nous avons examiné plus attentivement si les radiations ultraviolettes de $0,26 \mu$ qui excitent la photoluminescence donnent une photoconduction, bien que les expériences aient été effectuées

sur des échantillons fortement traités nous n'avons pu déceler de variations de conductivité, la substance étudiée entre dans la catégorie des corps « luminescents non photoconducteurs ». Ce résultat est en accord avec le schéma de niveaux proposé au chapitre III pour décrire la photoluminescence, schéma dans lequel l'excitation avec des radiations de $0,26 \mu$ fait intervenir des niveaux localisés dans la bande interdite. Après irradiation X les échantillons présentent une photoconduction dont les caractéristiques ne diffèrent pas sensiblement de celles observées pour des échantillons non traités.

III. — DISCUSSION

Les résultats qui viennent d'être obtenus permettent de conclure que la thermoluminescence et la stimulation optique résultent d'un déplacement de porteurs dans le

réseau du verre de silice. Ils sont en accord et confirment ceux du chapitre précédent qui proposaient un mécanisme commun pour la thermoluminescence et pour l'émission obtenue par stimulation optique.

Pour mieux préciser le mécanisme, il reste à connaître le signe des porteurs dont on vient d'établir le rôle, malheureusement des méthodes comme l'effet Hall qui s'avèrent efficaces avec des métaux ou des semi-conducteurs mettent en jeu des phénomènes dont la détection sur de bons isolants est à la limite des possibilités des appareillages, en outre l'interprétation des

données expérimentales en vue de déterminer le signe des porteurs prête à controverse à cause des problèmes soulevés par les questions de polarisation, de charge d'espace et de contact. La possibilité de faire un choix apparaîtra au cours de la discussion d'ensemble qui fera l'objet du prochain chapitre.

Les mesures électriques que nous venons de décrire ne permettent pas de différencier les échantillons traités de ceux qui ne l'ont pas été. Il est possible que les processus qui se développent au cours de l'apparition du pic de thermoluminescence à 250 °C, soient localisés.

CHAPITRE VI

Discussion générale

Nous nous proposons d'examiner ici dans quelle mesure on peut, à partir des résultats qui viennent d'être rapportés et des données de la littérature, parvenir à des modèles pour les centres révélés par la thermoluminescence et la photoluminescence.

Le problème qui sera ensuite abordé sera celui du mécanisme de la thermoluminescence. Dans ce but nous utiliserons, en association avec les données expérimentales, les modèles dont il vient d'être question.

Parvenus à ce stade, nous disposerons d'éléments suffisants pour envisager d'élaborer un schéma de niveaux d'énergie et nous discuterons de la validité d'une telle représentation dans le cas d'un solide vitreux.

N'ayant pas la prétention d'avoir traité le sujet d'une façon exhaustive, nous indiquerons en essayant de la justifier l'orientation qu'il conviendrait de donner à des travaux ultérieurs.

Au cours de cette discussion, il sera fait état de quelques expériences à caractère complémentaire et fragmentaire dont l'intérêt est d'étayer certaines de nos hypothèses. Il aurait été possible de les rapporter dans l'un ou l'autre des chapitres précédents, mais nous avons préféré en différer l'exposé car leur utilité apparaît plus clairement à ce stade-ci.

I. — MODÈLES DE CENTRES

1.1. La nomenclature des défauts de réseau dans les systèmes silicium-oxygène

STEVES et KATS (27) ont analysé les défauts susceptibles d'intervenir dans un réseau de silice. Sur un plan strictement géométrique, ils trouvent huit possibilités élémentaires. Quatre s'obtiennent en considérant les interstitiels ou les lacunes aussi bien anioniques que cationiques ; deux autres font intervenir des impuretés qui peuvent se substituer à des siliciums ou à des oxygènes et enfin les deux dernières concernent les impuretés anioniques ou cationiques en position interstitielle. On parvient à une situation complexe quand on fait intervenir des combinaisons de ces défauts. Néanmoins quand l'aspect physique du problème est pris en considération les possibilités deviennent plus restreintes.

Du point de vue structural le réseau de la silice se caractérise par la présence de domaines, vides de matière

particulièrement importants ; c'est ce que l'on traduit en disant que sa structure est ouverte par opposition à une structure compacte. Cette propriété amène de nombreux auteurs à considérer que les cations interstitiels sont des défauts très probables de même que les oxygènes non fixateurs, oxygènes qui ne sont liés qu'à un seul silicium (la terminologie est assez mal définie, on emploie aussi le terme d'oxygène non pontant qui est la traduction littérale de *non bridging oxygen*). Compte tenu de ces éléments, deux nomenclatures finissent par être proposées : l'une dite synthétique et l'autre analytique. Comme les auteurs, nous pensons que la première est préférable et c'est celle qui sera décrite :

Chaque défaut ou groupe de défauts est désigné par une lettre suivant les indications ci-dessous :

	A	B	Q	P	D	T
Cation substitué à un silicium (formateur de réseau)	X					
Lacune d'oxygène		X				X
Oxygène non fixateur			X		X	
Cation interstitiel				X	X	X



On obtient le symbole complet en ajoutant quatre indices ; ils sont disposés suivant les sommets du carré dans lequel s'inscrirait la lettre :

- a est le symbole du cation qui se substitue à un silicium,
- b anion se substituant à un oxygène,
- c cation interstitiel,
- d nombre d'électrons ou de trous capturés.

Quelques exemples sont présentés dans le tableau qui suit :

Ge_A	Germanium substitué à un Si
$^2\text{Al}_B$	2 Al substitutionnels induisant une lacune d'oxygène
$^2\text{Na}_D$	2 Sodiums interstitiels — 2 oxygènes non fixateurs

$Na P_-$	Alcalin interstitiel avec capture d'un électron à son voisinage
Q^{2F}	Remplacement de deux oxygènes non fixateurs par deux fluors
$2Na T_{4-}$	Deux électrons capturés dans une lacune d'oxygène et deux électrons au voisinage des alcalins interstitiels
$Al A_+$	Aluminium substitutionnel et capture d'un trou
B_{2-}	Lacune d'oxygène avec deux électrons capturés
$Al_H P$	Aluminium substitutionnel associé à un hydrogène compensateur de charge
$Al B_-$	Electron capturé dans une lacune d'oxygène entre Si et Al substitutionnel

Ce centre, suivant la nomenclature de STEVELS et KATS, se désigne par $Al A_+$; il résulte de l'action des rayons X sur le centre $Al_H P$ (l'hydrogène apporte la compensation de charge) ; son rôle dans la thermoluminescence peut être envisagé de deux façon différentes bien que l'on aboutisse de toutes façons à son annihilation. Dans un cas on considère que l'activation thermique provoque le saut du trou d'un oxygène à un autre, jusqu'à ce qu'il parvienne au niveau d'un électron piégé avec lequel il se recombine avec émission de lumière. La seconde possibilité fait intervenir la libération de l'électron piégé et la recombinaison au niveau de $Al A_+$. Il s'agit là en fait de la représentation physique des mécanismes de la figure 1. La première éventualité correspond au schéma *b* et la seconde à *a* ou *c*. Nous pensons que *b* est à écarter parce qu'une silice dopée non plus avec Al mais avec In donne une thermoluminescence (fig. 25) dont la courbe révèle la présence de pièges semblables mais où l'analyse du spectre de la lumière émise montre un décalage vers l'ultraviolet. Or, suivant *b* on devrait obtenir le même spectre. Ceci tendrait à prouver que la recombinaison se fait au niveau des impuretés Al ou In.

1.2. Centres intervenant dans la thermoluminescence de la silice vitreuse dopée avec Al et non traitée

Nous revenons sur le modèle de centre présenté succinctement à la fin du chapitre IV. De nombreux auteurs ont établi la relation entre la coloration du quartz irradié et la présence de l'impureté aluminium. Les études de coordinance dans les verres et les cristaux ne laissent aucun doute sur la possibilité pour l'aluminium de se coordonner tétraédriquement et de se substituer à un silicium dans le réseau silicieux (voir réf. (28)), pour une synthèse sur cette question). Le fait que l'aluminium soit trivalent mène à poser la question de la compensation de charge ; il semble actuellement acquis qu'elle puisse être obtenue par la présence d'alcalins ou d'hydrogène.

Les arguments qui justifient l'hypothèse de la capture d'un trou au voisinage d'un aluminium, sous l'action ionisante des rayons X, sont apportés par les études de résonance paramagnétique électronique dont nous avons déjà fait mention (23), (24). Elles mettent en évidence la présence, après irradiation, d'une bande d'absorption avec une structure hyperfine à six composantes. Ce qui traduit la présence de spins non appairés et aussi l'interaction avec un noyau de spin nucléaire 5/2. Le premier élément est relié à la présence du trou et le second à la proximité d'un aluminium dont le spin nucléaire est 5/2. La même technique appliquée par d'autres auteurs (29) à des verres aluminosilicatés permet d'aboutir à des conclusions analogues. La présence de la résonance et de la structure hyperfine sur les verres de silice dopés avec Al préparés au laboratoire a pu être vérifiée par ailleurs.

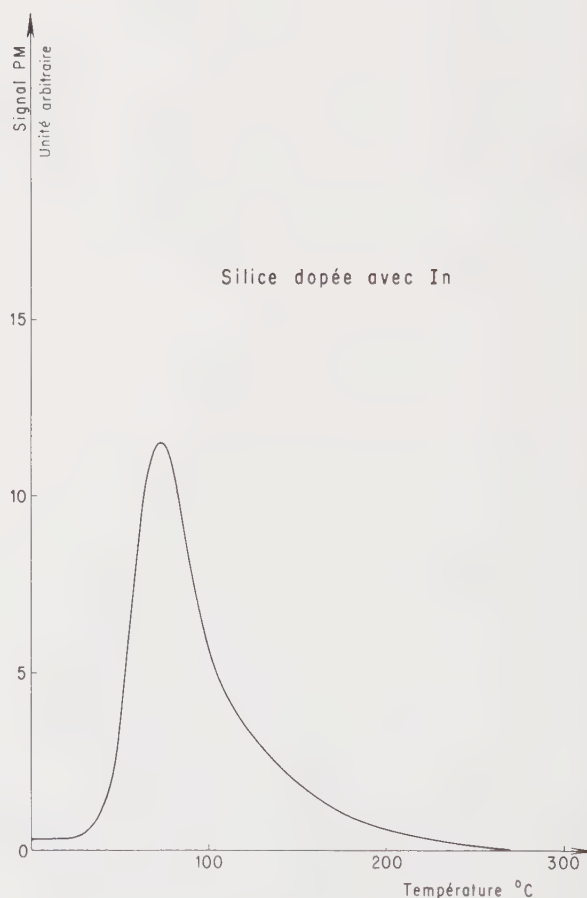


FIG. 25.

L'existence du phénomène de thermoluminescence est conditionnée par la présence de centres de recombinaison radiative et par la présence de pièges. C'est ce deuxième élément qui sera examiné ici. Nous avons vu, dans l'introduction, que l'aptitude d'un cristal à donner un verre après fusion et solidification a pour origine une structure susceptible d'admettre une concentration élevée de défauts. Au cours du refroidissement du liquide qui aboutit à un verre on traverse une température à partir de laquelle la viscosité est telle que l'évolution de la structure jusqu'à l'ambiante est faible. Un verre à la température ambiante est du point de vue structural à une « température fictive » bien plus élevée et comporte la concentration de défauts correspondante.

Nous proposons d'associer aux pièges révélés par le pic de thermoluminescence des défauts associés à la structure vitreuse. La figure 5 qui représente les courbes de thermoluminescence pour du quartz et pour le verre obtenu par fusion de ce même quartz, montre que le passage à l'état vitreux fait apparaître un maximum de thermoluminescence dans le domaine de notre premier pic, ce qui est en faveur de l'hypothèse avancée. On peut remarquer que si les pièges sont à associer à la structure vitreuse, rien ne s'oppose à ce qu'il y ait piégeage dans le verre de silice non dopé avec Al. Cela n'est pas en contradiction avec le fait que l'on observe pas de thermoluminescence sur ces verres ; on peut très bien concevoir qu'en l'absence d'aluminium une désactivation rapide puisse intervenir à la température ambiante, par déplacement de trous suivant le mécanisme *b* de la figure 1. Il y a lieu aussi de tenir compte du fait que la silice est un solide dont la bande interdite est très large (de l'ordre de 8 eV) et qu'une émission peut être imaginée dans un domaine spectral décalé dans l'ultraviolet, en dehors du domaine de détection de l'appareillage.

I.3. Centres résultant du traitement de la silice vitreuse

La situation est ici plus complexe du fait qu'il est possible d'imaginer plusieurs processus de destruction, de création ou de transformation des centres. Au cours d'études sur les propriétés optiques du quartz irra-

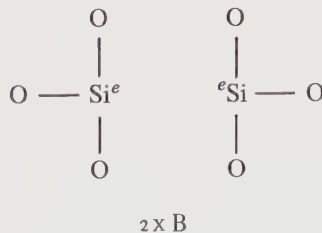
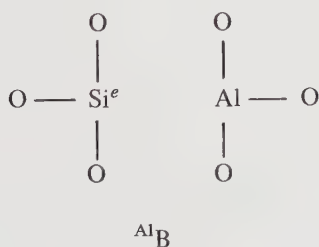
dié (25) l'effet d'un traitement thermique a été mis en évidence et se traduit dans des conditions déterminées d'irradiation par un accroissement de la coloration visible associée aux centres aluminiums substitutionnels. Les auteurs de ces expériences considèrent que des aluminiums en position interstitielle viennent se coordonner tétraédriquement sous l'action du traitement. On peut imaginer qu'il se produit un phénomène analogue dans nos verres, mais, cela suffirait seulement à expliquer l'accroissement de l'intensité de la thermoluminescence, or nous avons clairement établi qu'un nouveau type de centre était créé et ses propriétés diffèrent très nettement de celles du centre dont l'ionisation aboutit à $^{Al}A_+$. Ce dernier en particulier ne peut être obtenu avec les radiations ultraviolettes d'une lampe à vapeur de mercure et ne donne pas de photoluminescence visible.

Il semble qu'un centre constitué par un électron capturé dans une lacune d'oxygène entre un silicium et un aluminium puisse représenter d'une façon satisfaisante le centre créé par le traitement qui a consisté en une succession de chauffages et d'irradiations X. Divers arguments justifient un tel choix, ils seront présentés successivement.

A l'heure actuelle, on associe à plusieurs des centres de la nomenclature, que nous avons présentée plus haut, des bandes d'absorption optiques. Ce sont des données très dispersées dans la littérature. Un récent article de STEVELS (30) constitue une mise au point et on y indique que le centre $^{Al}B_-$, qui est le centre que nous proposons, est à associer à une absorption optique de 5,8 eV. Or, nous avons montré que le seuil d'énergie de la radiation ultraviolette qui permet d'obtenir la thermoluminescence est de 5,76 eV. Sous irradiation, nous avons la réaction :

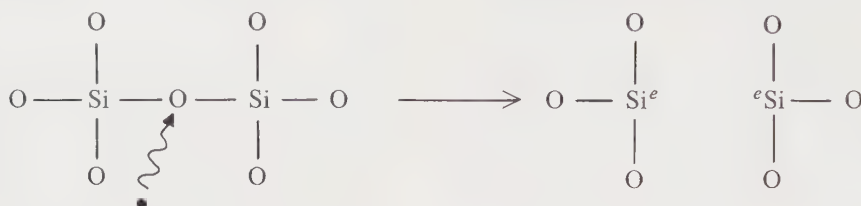


Il nous faut préciser que l'électron est considéré comme essentiellement associé au silicium et qu'un modèle dans lequel l'aluminium serait remplacé par un silicium avec un électron capturé, aurait des propriétés voisines ; nous aurions une paire de centres B_- . Ces deux types de centres sont représentés ci-dessous.



D'autres arguments encore sont favorables à ces modèles. Ils résultent d'expériences dans lesquelles la silice synthétique, non dopée avec Al, est soumise à un bom-

bardement de neutrons dans une pile. On conçoit assez bien que, dans ces conditions, l'on crée entre autres défauts des centres B_- suivant le schéma :



Les justifications expérimentales que nous apporterons ici sont les suivantes :

LEVY (21) décompose en bandes gaussiennes le spectre d'absorption d'une silice vitreuse très pure irradiée aux neutrons. Une composante a son maximum à 4,7 eV ; or nous avons mis en évidence, lors de l'étude de la photoluminescence, une transition à 0,26 μ , ce qui correspond à une énergie de 4,76 eV.

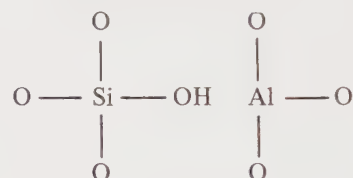
Nous avons montré que des échantillons non dopés avec Al irradiés aux neutrons sont thermoluminescents, et, qu'après l'expérience de thermoluminescence celle-ci peut être à nouveau obtenue par irradiation X (31), alors que les échantillons non soumis au préalable à l'irradiation aux neutrons ne donnent pas de thermoluminescence ; nous l'avons établi dès le début de ce travail. D'autres expériences ont permis de constater que les ultraviolets d'une lampe à vapeur de mercure donnaient aussi une thermoluminescence.

Nous examinerons à présent le processus que l'on peut faire intervenir au cours des traitements pour expliquer la formation des centres ${}^{Al}B_-$. Ils seront proposés en fonction des critères suivants :

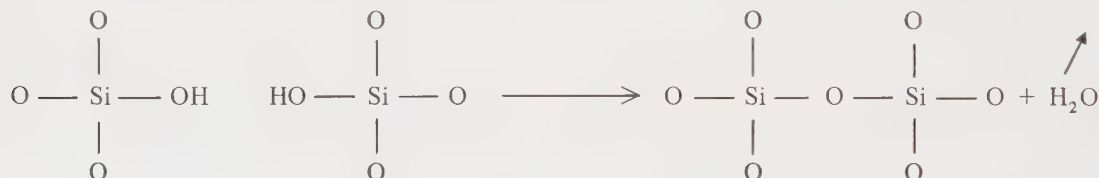
- 1) Ces centres doivent être issus d'éléments structuraux déjà présents dans le verre de départ ;
- 2) Les traitements qui consistent à porter le verre à haute température et à l'irradier doivent favoriser le développement de tels centres ;
- 3) La substitution d'une atmosphère d'oxyde de carbone à l'air, pendant les périodes où les échantillons

sont à haute température, doit accélérer la formation des centres ${}^{Al}B_-$.

Nous avons signalé dans l'introduction que la silice vitreuse synthétique contient de l'hydrogène et un rôle de compensateur de charge lui a été attribué au voisinage d'aluminiums coordonnés tétraédriquement. Mais le rôle de l'hydrogène est surtout connu en tant que générateur de radicaux oxhydriles ; c'est « l'eau » dans la silice qui se traduit par la présence de bandes d'absorption intenses dans l'infrarouge. Ces radicaux viennent rompre des liaisons Si-O-Si pour donner Si-OH HO-Si. Pour la silice vitreuse dopée avec Al on doit aussi avoir :



On peut imaginer que sous l'effet du chauffage cette structure puisse donner un centre aluminium coordonné tétraédriquement, mais on peut imaginer avec plus de vraisemblance que par chauffage à 1 050 °C il soit possible d'activer la diffusion des OH et que la contribution favorable des radiations résulte de la rupture par celles-ci de liaisons Si-OH. On se trouve alors en présence de centres ${}^{Al}B_-$. L'aluminium doit favoriser une telle réaction car en l'absence de cet élément la création des centres analogues de type B_- entre en compétition avec une réaction du type :



Divers travaux apportent des arguments en faveur de nos hypothèses :

HETHERINGTON et JACK (32) chauffent de la silice synthétique pure à 1 000 °C pendant 177 h dans une atmosphère où l'on maintient une certaine pression par-

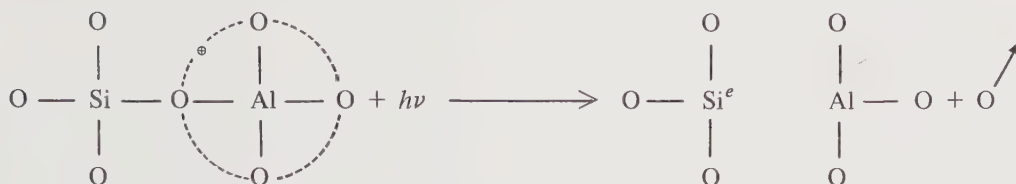
tielle de vapeur d'eau. Ils montrent que les bandes infrarouges relatives à OH sont d'autant plus réduites que cette pression partielle est plus faible.

GARINO-CANINA et PRIQUELER (38), dans leurs expériences de migration sous champ électrique, observent

THERMOLUMINESCENCE DE LA SILICE VITREUSE DOPÉE

le déplacement des OH uniquement dans les silices synthétiques contenant Al.

KATS (34) trouve que la concentration d'hydrogène dans un quartz décroît si on porte le cristal à une température qui dépasse 1 200 °C. Quand le chauffage s'effectue dans l'oxyde de carbone une température de 1 000 °C est suffisante.



Cette transformation a été proposée pour un autre problème (35).

Après avoir discuté des centres de recombinaison qui sont seulement présents dans les échantillons traités, nous aborderons le problème des pièges. Les faits essentiels sont les suivants :

- Apparition d'un pic de thermoluminescence à température élevée vers 250 °C ;
- Influence de la dose d'irradiation sur la forme de la courbe de thermoluminescence ;
- Possibilité d'obtenir une thermoluminescence après irradiation ultraviolette, thermoluminescence dont la courbe ne comporte pas le maximum à 250 °C, même après une action prolongée des ultraviolets.

Ces éléments permettent de penser que les pièges associés au pic à 250 °C sont créés pendant l'irradiation X. Il existe diverses possibilités d'interprétation pour les processus susceptibles d'intervenir. Celui qui nous semble le plus raisonnable s'intègre dans le cadre des mécanismes envisagés plus haut pour expliquer la création des centres $^{Al}B_-$. Pour ceux-ci, nous avons vu comment, à partir du centre $^{Al}A_+$, on peut parvenir à $^{Al}B_-$ avec libération d'oxygène. Cet oxygène peut soit diffuser et s'éliminer, soit se placer dans une position interstitielle. Dans le premier cas, une élévation de température accélère le mouvement et permet d'aboutir à des centres $^{Al}B_-$ à caractère permanent ; ce sont ceux-là qui donnent la photoluminescence et la thermoluminescence avec des radiations ultraviolettes. Dans le deuxième cas, on peut imaginer que les oxygènes, dans cette position, captent des électrons et qu'ils demeurent au voisinage des centres associés $^{Al}B_0$, issus de l'ionisation des $^{Al}B_-$. Le pic de thermoluminescence à 250 °C serait le résultat de la libération de ces électrons et de leur recombinaison avec les centres $^{Al}B_0$ suivant la réaction :



II. — MÉCANISME DE LA THERMOLUMINESCENCE

Le but est ici de faire un choix entre les schémas représentés sur la figure 1. Nous ne suivrons pas le plan

Enfin, on peut envisager une création de centres $^{Al}B_-$ à partir des centres $^{Al}A_+$. Ceux-ci ont été présentés et résultent de l'action des rayons X sur le centre ^{Al}P . Il est possible que sous l'effet d'une irradiation X plus importante, on ait éjection de l'oxygène suivant la représentation ci-dessous :

habituel qui consiste à analyser successivement le cas des échantillons non traités et celui des échantillons traités, car ils s'éclairent mutuellement.

Les expériences qui ont montré qu'un accroissement de conductivité accompagne la thermoluminescence et celles qui ont mis en évidence la photoconduction, lors de la stimulation optique, permettent d'écarter le mécanisme *c* de la figure 1 pour le premier pic de thermoluminescence. En outre, du fait que le spectre de la lumière de thermoluminescence d'un échantillon traité, irradié aux ultraviolets, est le même que le spectre de la lumière de thermoluminescence du pic à 250 °C de ce même échantillon irradié aux rayons X, nous pouvons admettre que des porteurs de même signe interviennent aussi bien pour le premier pic que pour celui à 250 °C. Par ailleurs, le schéma que nous avons proposé au chapitre III n'est cohérent que dans la mesure où les porteurs libérés sont des électrons. Il en est de même pour les modèles de centres discutés au paragraphe précédent. Nous sommes conduits à choisir pour le premier pic de thermoluminescence le mécanisme *a* de la figure 1. En ce qui concerne le pic de thermoluminescence à 250 °C, nous devons avoir un processus plus localisé ; il s'agit là d'une situation intermédiaire entre les cas *a* et *c* de la figure 1, ce qui expliquerait que la composition de la lumière de thermoluminescence à cette température soit celle de la fluorescence du centre $^{Al}B_-$ et que l'émission relative aux centres $^{Al}A_+$ n'apparaisse pas ; en outre, on conçoit assez bien qu'il soit difficile de mettre en évidence une variation de conductance lors du vidage de ces pièges.

III. — SCHÉMAS DE NIVEAUX

Nous avons admis implicitement que la représentation par des bandes d'énergie appliquée aux solides à l'état cristallin pouvait être transposée aux solides vitreux. Dans le cas des structures périodiques la validité du schéma de bandes est démontrée par un traitement théorique rendu possible par cette périodicité. Il n'en

est pas de même pour les verres et, à l'heure actuelle, ce sont les données expérimentales qui justifient essentiellement une telle représentation. Une analyse plus détaillée de ce problème est donnée dans (36). Les arguments favorables à la transposition des schémas aux solides vitreux y prédominent.

La position de l'absorption fondamentale donne la largeur de la bande interdite. Pour la silice vitreuse, la montée du fond continu est moins raide que pour le

quartz, ce qui fait que tous les auteurs ne situent pas cette absorption au même endroit du spectre. Alors que dans le quartz on situe la limite de transparence vers $0,145 \mu$, $0,15 \mu$ soit entre 8,3 et 8,5 eV, les valeurs données pour la silice vont de $0,147 \mu$ à $0,16 \mu$ soit respectivement 8,4 et 7,7 eV. Pour Mitchell et Paige que nous avons déjà cités, la limite de transmission est à $0,153 \mu$ soit 8,1 eV; c'est le chiffre que nous retiendrons.

Compte tenu de cette valeur pour la largeur de la bande interdite et des données numériques obtenues par les expériences des chapitres précédents, on peut proposer pour la thermoluminescence et la photoluminescence les schémas de la figure 26. Les doubles flèches représentent des transitions activées thermiquement au cours de la thermoluminescence et les flèches simples des transitions optiques.

IV. — DÉVELOPPEMENTS ULTÉRIEURS

Il peut être utile de signaler quelques orientations possibles en vue de recherches ultérieures. On pense en particulier à :

— L'extension des études de thermoluminescence aux basses températures, car la nature vitreuse du solide laisse entrevoir un « spectre » de profondeurs de pièges s'étendant jusqu'à des énergies très faibles.

— L'analyse des interactions avec des radiations ultraviolettes jusqu'à la limite d'absorption fondamentale c'est-à-dire dans l'ultraviolet sous vide.

— L'étude des cinétiques des réactions de recombinaison par l'analyse de déclins de phosphorescence.

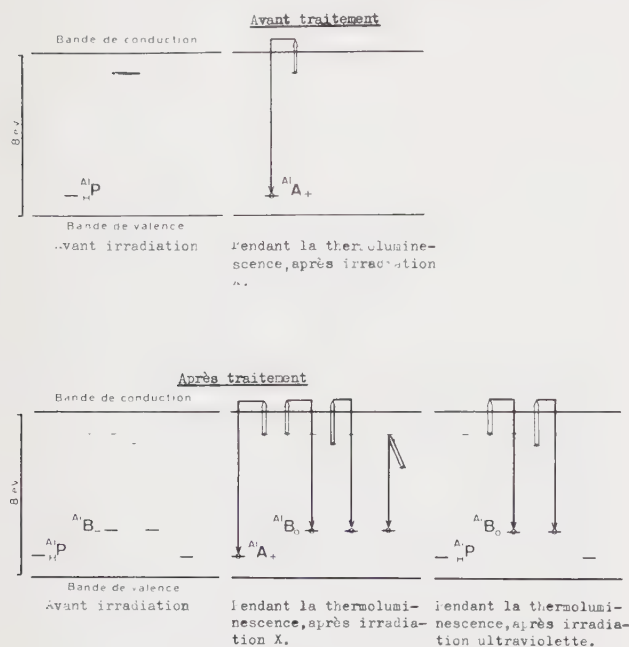


FIG. 26.

CONCLUSION

La silice vitreuse synthétique ne donne pas de thermoluminescence visible après avoir été soumise à l'action des rayons X alors que les verres obtenus par fusion de quartz naturel sont thermoluminescents dans les mêmes conditions d'irradiation. Il en est de même pour le verre synthétique quand il est dopé avec l'aluminium. La courbe de thermoluminescence de ce dernier révèle la présence de pièges dont on situe la profondeur à environ un électron-volt.

Un traitement thermique à 1 050 °C modifie les caractéristiques du phénomène ; l'évolution est encore plus marquée quand on fait subir au verre une succession de chauffages entre lesquels on intercale des irradiations X. La silice vitreuse dopée avec l'aluminium ainsi traitée a une courbe de thermoluminescence qui révèle la présence de pièges supplémentaires dont la profondeur est d'environ 1,7 eV. En outre, la lumière émise a une composition spectrale qui devient plus complexe ; avant traitement elle comporte une bande d'émission à 0,39 μ ; une bande supplémentaire à 0,5 μ est mise en évidence, après traitement. Ceci traduit la création de nouveaux centres.

Ces centres supplémentaires sont responsables de la photoluminescence observée avec les verres traités. Ils peuvent être excités avec des radiations ultraviolettes de 4,76 eV pour donner la bande d'émission à 0,5 μ déjà observée en thermoluminescence. On obtient l'ionisation des centres quand l'énergie des radiations est supérieure ou égale à 5,76 eV, ce qui a pour conséquence le remplissage des pièges. Ces résultats permettent d'expliquer pourquoi seuls les échantillons traités donnent une thermoluminescence, après avoir été éclairés avec une lampe à vapeur de mercure et de comprendre que la raie à 0,185 μ puisse ioniser les centres,

alors que celle à 0,253 μ excite seulement la photoluminescence. Les courbes de thermoluminescence obtenue dans ces conditions ne présentent pas le pic associé aux pièges à 1,7 eV révélés par irradiation X, ce qui favorise l'hypothèse selon laquelle ce rayonnement non seulement remplit ces pièges mais aussi les crée.

Les caractéristiques de l'effet de stimulation optique qui a été mis en évidence, permettent de considérer que l'on vide optiquement les pièges responsables de la thermoluminescence. Le parallélisme entre ces deux moyens d'activation apparaît aussi au cours de l'étude des propriétés électriques, qui révèle la présence de courants stimulés thermiquement et la photoconduction.

Des hypothèses ont été avancées sur la nature des centres intervenant pendant la thermoluminescence. Pour les pièges, il semble que les moins profonds soient à associer à la structure vitreuse du solide étudié alors que les plus profonds résulteraient d'oxygènes interstitiels déplacés pendant l'irradiation X. En ce qui concerne les centres de recombinaison, ceux présents à la fois dans les échantillons traités et non traités sont associés à la capture d'un trou au voisinage d'un aluminium tetracoordonné, tandis que ceux qui résultent du traitement sont liés à une lacune d'oxygène située entre un silicium et un aluminium.

Les éléments acquis conduisent à proposer pour la thermoluminescence un mécanisme par déplacement d'électrons et rendent possible l'établissement de schémas de niveaux cohérents. On peut voir là une justification des tendances qui, actuellement, transposent aux solides vitreux, diverses notions établies pour les cristaux, notamment celles relatives aux structures de bandes.

RÉFÉRENCES

- (1) J. T. RANDALL. Diffraction of X ray and electrons by amorphous solids, liquids and gases. John Wiley Sons, New York (1934).
- (2) W. H. ZACHARIASEN. *J. Am. Chem. Soc.*, 54 (1932), 3841.
- (3) B. E. WARREN. *J. Am. Cer. Soc.*, 17 (1934), 249.
- (4) V. GARINO-CANINA. *C. R. Acad. Sc. Paris*, 252 (1961), p. 1807, 3293, 3769, 3967.
- (5) Y. PEYCHÈS. *Verres Réfract.* 17 (1963), 75.
- (6) R. B. SOSMAN. — The properties of silica, The Chemical Catalog Company Inc. New-York (1927), 6.
- (7) V. GARINO-CANINA. *C. R. Acad. Sc. Paris*, 242 (1956), 1982.
- (8) A. J. COHEN. *Phys. Rev.*, 105 (1957), 1151.
- (9) J. T. RANDALL, M. H. F. WILKINS. *Proc. Roy. Soc. (London)*, A 184 (1945), 366.
- (10) F. URBACH. *Sitz. Ber. Akad. Wiss. Wien*, II a, 139 (1930), 363.
- (11) F. URBACH. Cornell Symposium, John Wiley and Sons, New-York (1946).
- (12) A. BOHUN. *Czechosl. J. Phys.*, 4 (1954), 91.
- (13) A. H. BOOTH. *Canad. J. Phys.*, 32 (1954), 91.
- (13) A. H. BOOTH. *Canad. J. Phys.*, 32 (1954), 214.
- (14) I. A. PARFIANOVITCH. *J. Exp. Theor. Phys. S.S.S.R.*, 26 (1954), 696.
- (15) M. CURIE, D. CURIE. Questions actuelles en luminescence cristalline. Editions de la revue d'optique, Paris, 1956.
- (16) J. J. HILL, P. SCHWED. *J. Chem. Phys.*, 23 (1955), 652.
- (17) J. S. PRENER, F. G. WILLIAMS. *J. Phys. Rad.*, 17 (1956), 667.
- (18) D. CURIE. Luminescence cristalline. Dunod. Paris, 1960.
- (19) E. W. J. MITCHELL, E. G. S. PAIGE. *Phil. Mag. Ser. 8*, 1 (1956), 1085.
- (20) W. D. COMPTON et G. W. ARNOLD Jr. *Disc. Farad. Soc.*, (1961) 130.
- (21) P. W. LEVY. *J. Phys. Chem. Solids*, 13 (1960), 287.
- (22) S. COHEN, M. PRIQUELER. *C. R. Acad. Sc. Paris*, 258 (1964), 377.
- (23) J. H. E. GRIFFITHS, J. OWEN, I. M. WARD. Report of the Conference on Defects in Crystalline Solids, July, 1954.
- (24) M. C. M. O'BRIEN, M. H. L. PRYCE. Report of the Conference on Defects in Crystalline Solids, July, 1954.
- (25) R. W. DITCHBURN, E. W. J. MITCHELL, E. G. S. PAIGE, J. F. CUSTERS, H. B. DYER, C. D. CLARK. Report of the Conference on Defects in Crystalline Solids, July, 1954.
- (26) J. E. STANWORTH. Physical Properties of Glass. Clarendon Press. Oxford, 1950.
- (27) J. M. STEVELS, A. KATS. *Philips res. rep.* 11 (1956), 103.
- (28) J. ZARZYCKI. Physics of non crystalline solids — Proceedings of the international conference Delft, July 1964. North Holland. Publ. Co., Amsterdam, 1965.
- (29) SOOK LEE, P. J. BRAY. *Phys. Chem. Glasses*, 3 (1962), 37.
- (30) J. M. STEVELS. *Verres Réfract.*, 21 (1967), 279.
- (31) S. COHEN. *Vetro Sil.*, 11 (1967), 1/61, 13.
- (32) G. HETHERINGTON, K. H. JACK. *Phys. Chem. Glasses*, 3 (1962), 129.
- (33) V. GARINO-CANINA, M. PRIQUELER. *Phys. Chem. Glasses*, 3 (1962), 43.
- (34) A. KATS. Hydrogen in alpha-quartz (Thèse), Delft, 1961.
- (35) J. M. STEVELS. *Glastech. Ber.*, 32 (1959), 307.
- (36) W. DEKEYSER. Structures désordonnées et défauts de réseau. VII^e congrès international du verre. Bruxelles, 1965.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

Extraction d'un signal de faible amplitude dans le bruit de fond

Vu et approuvé :

Paris, le 12 juillet 1968

Le Doyen de la Faculté des Sciences de Paris

MARC ZAMANSKY

Vu et Permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

JEAN ROCHE

IMPRIMERIE LOUIS-JEAN

Publications scientifiques et littéraires

TYPO - OFFSET

05 - GAP - Téléphone 14 23 14 24

Dépot légal : n° 2 2 8 1169

